

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-275298

(P 2 0 0 2 - 2 7 5 2 9 8 A)

(43) 公開日 平成14年 9 月25日 (2002. 9. 25)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード [*] (参考)
C08J 9/04	101	C08J 9/04	4F074
	CES		CES 4J002
C08L 23/04		C08L 23/04	
// (C08L 23/04		(C08L 23/04	
23:26)		23:26)	
審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全13頁)			

(21) 出願番号 特願2002-1416 (P 2002-1416)

(22) 出願日 平成14年 1 月 8 日 (2002. 1. 8)

(31) 優先権主張番号 特願2001-2907 (P2001-2907)

(32) 優先日 平成13年 1 月10日 (2001. 1. 10)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000131810

株式会社ジェイエスピー

東京都千代田区内幸町 2 - 1 - 1 飯野ビル

(72) 発明者 小暮 直親

栃木県鹿沼市さつき町10-3 株式会社ジェイエスピー鹿沼研究所内

(72) 発明者 高橋 誠治

栃木県鹿沼市さつき町10-3 株式会社ジェイエスピー鹿沼研究所内

(74) 代理人 100077573

弁理士 細井 勇

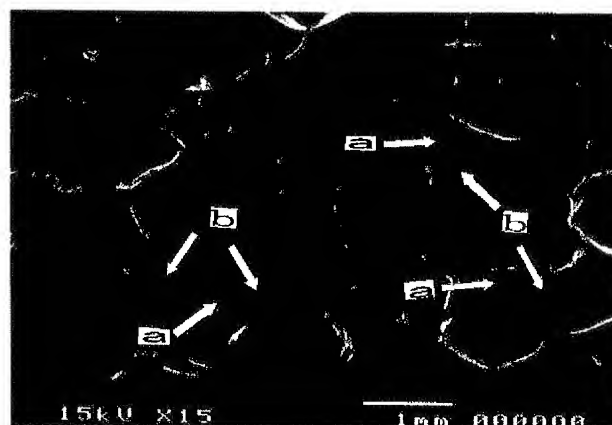
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリエチレン系樹脂組成物連続気泡発泡体

(57) 【要約】

【課題】 本発明は、高い連続気泡率を有する発泡体であって、リサイクル性に優れ、十分な応力緩和性が発現し、さらに圧縮永久ひずみが小さいことを同時に満足するポリエチレン系樹脂組成物連続気泡発泡体を提供することを目的とする。

【解決手段】 50%以上の連続気泡率を有する発泡体であって、その基材樹脂が、熱可逆性架橋ポリマーを5重量%以上、50重量%未満含有するポリエチレン系樹脂組成物からなり、該発泡体の50%圧縮固定後1分経過後の応力緩和率が30%以上、25%圧縮応力が1~50kPaであり、かつ50%圧縮永久ひずみが70%以下である。このような連続気泡発泡体は、十分な応力緩和性を有し、圧縮永久ひずみが小さく、不定形の一定重量の重量物を発泡体に載置した場合、集中荷重が発泡体が発生しても経時間の経過とともに早い時期に発泡体内部の応力緩和が起こり重量物との接触面積が増加し、それ以上の集中荷重を避けることができ重量物の圧力を分散支持することができる。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 50%以上の連続気泡率を有する発泡体であって、その基材樹脂が、熱可逆性架橋ポリマーを5重量%以上50重量%未満含有するポリエチレン系樹脂組成物からなり、該発泡体の50%圧縮固定後1分経過後の応力緩和率が30%以上、25%圧縮応力が1~50kPaであり、かつ50%圧縮永久ひずみが7%以下であることを特徴とするポリエチレン系樹脂組成物連続気泡発泡体。

【請求項 2】 熱可逆性架橋ポリマーが、エチレン系アイオノマー樹脂であることを特徴とする請求項 1 記載のポリエチレン系樹脂組成物連続気泡発泡体。

【請求項 3】 密度が15~100kg/m³、厚みが10~200mm、幅が少なくとも8cmの板状発泡体である請求項 1 または請求項 2 記載のポリエチレン系樹脂組成物連続気泡発泡体。

【請求項 4】 気泡形状が下記式(1)~(3)を満足し、気泡膜に連通孔が形成されていることを特徴とする請求項 1~請求項 3 のいずれかに記載のポリエチレン系樹脂組成物連続気泡発泡体。

【数 1】

$$0.3 \leq X/Z \leq 1.5 \quad (1)$$

$$0.3 \leq X/Y \leq 1.5 \quad (2)$$

$$0.3 \leq (X+Y+Z)/3 \leq 1.0 \quad (3)$$

(ただし、式中X、Y、Zのそれぞれは発泡体の厚み方向、押出方向、幅方向における平均気泡径であり、その単位はmmである。)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、クッション材、緩衝材、包装材、吸音材、防振材、防眩材等に用いられる高い連続気泡率を有するポリエチレン系樹脂発泡体に関する。

【0002】

【従来の技術】従来から、合成樹脂からなる連続気泡発泡体としてウレタンフォーム、フォームラバー、エチレン-酢酸ビニル共重合体フォーム、架橋処理を施したポリエチレンフォームなどが知られている。これらの発泡体は、柔軟で加工性が良いことから、洗浄用スポンジ、吸音材、工業用各種フィルターなどの用途において使用されてきた。

【0003】しかし、上記した従来の連続気泡発泡体において、リサイクル性に優れ、一定量の変形が継続的に加えられたときに発泡体の変形に抗する応力が時間とともに減少する現象(以下、応力緩和性という)が特定の時間内に発現し、さらに圧縮永久ひずみが小さいことを同時に満足することは困難であった。

【0004】ここで、応力緩和性について詳しく説明すると、例えば、発泡体に重量物を載置した場合、先ず重量物の荷重により初期変形が発生し、それと同時に発泡

体には荷重とつりあう内部応力が発生する。そこで、発泡体が応力緩和性を有するものの場合、発泡体に重量物を載置した状態を維持すると、時間の経過と共に発泡体に発生していた内部応力が減少し発泡体の厚みは減少する。そして末期においてはその内部応力は一定のある値にまで減少し収束する。このように外力により発生した物の内部応力が時間の経過と共に減少して行く性質を本明細書では応力緩和性という。

【0005】従来の架橋処理を施したポリエチレンフォームは、上記の物性に類似した性質を有するものであるが、架橋処理が施されているため、原料へのリサイクルが困難である。また、過酸化剤などの架橋剤が使用されていることから臭気が発泡体に残存する虞がある。

【0006】また、軟質ウレタンフォームや高密度低反発ウレタンフォームは、圧縮応力が弱いために底付きし易く、不定形の重量物を載置した場合の安定性が悪いものとなる。一方、半硬質ウレタンフォームは、圧縮応力が強く重量物のクッション材などに適するが、応力緩和性が小さく重量物の形状に対して追従する能力が低くなり不定形の重量物積載時の安定性が悪い等の不具合がある。

【0007】さらに、ウレタンフォームはポリエチレン系樹脂発泡体に比べて、耐酸、耐アルカリ等の耐薬品性、耐候性、引き裂き等の機械的強度において劣るものであり、また原料へのリサイクルが困難であるなどのことが問題となっていた。

【0008】一方、ポリオレフィン系樹脂連続気泡発泡体としては、例えば、独立気泡のポリオレフィン系樹脂発泡シートに針穴加工を行ない連続気泡発泡体とする技術が知られている。しかしながら、ポリエチレン樹脂やポリプロピレン樹脂を基材樹脂とする独立気泡発泡体に、単に針穴加工を行なって得られた連続気泡のポリオレフィン系樹脂発泡体は、圧縮永久ひずみが大きく、長期間の使用に耐え得る十分な緩衝性を有しないものであった。

【0009】また、例えば、特公昭60-55290号では低密度ポリエチレンと高密度ポリエチレンの混合物を使用する方法、特開2000-7817号には低流動性と高流動性の低密度ポリエチレンの混合物を基材樹脂として使用して連続気泡押出発泡体を得る方法が報告されているが、前記した圧縮永久ひずみが大きいものや、応力緩和性が小さなものしか得られない。

【0010】このように従来、応力緩和性が大きく、さらに応力を解除した後の圧縮永久ひずみの小さい、言い換えれば回復率が高い性質を同時に満足するポリオレフィン系樹脂連続気泡発泡体であって、その上リサイクル性に優れたポリオレフィン系樹脂連続気泡発泡体は未だ実用化されていないのが実状である。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】本発明はかかる状況に

鑑みなされたもので、高い連続気泡率を有する発泡体であって、リサイクル性に優れ、十分な応力緩和性が発現し、さらに圧縮永久ひずみが小さいことを同時に満足するポリエチレン系樹脂組成物連続気泡発泡体を提供することを目的とする。

【0012】

【課題を解決するための手段】(1) 本発明は、50%以上の連続気泡率を有する発泡体であって、その基材樹脂が、熱可逆性架橋ポリマーを5重量%以上50重量%未満含有するポリエチレン系樹脂組成物からなり、該発泡体の50%圧縮固定後1分経過後の応力緩和率が30%以上、25%圧縮応力が1~50kPaでありかつ50%圧縮永久ひずみが7%以下であることを特徴とするポリエチレン系樹脂組成物連続気泡発泡体に関する。

【0013】(2) 熱可逆性架橋ポリマーが、エチレン系アイオノマー樹脂であることを特徴とする上記(1)記載のポリエチレン系樹脂組成物連続気泡発泡体に関する。

【0014】(3) また本発明は、密度が15~100kg/m³、厚みが10~200mm、幅が少なくとも8cmの板状発泡体である上記(1)または(2)記載のポリエチレン系樹脂組成物連続気泡発泡体に関する。

【0015】(4) 更に本発明は、気泡形状が下記式(1)~(3)を満足し、気泡膜に連通孔が形成されていることを特徴とする上記(1)~(3)のいずれかに記載のポリエチレン系樹脂組成物連続気泡発泡体に関する。

【0016】

【数2】

$$0.3 \leq X/Z \leq 1.5 \quad (1)$$

$$0.3 \leq X/Y \leq 1.5 \quad (2)$$

$$0.3 \leq (X+Y+Z)/3 \leq 1.0 \quad (3)$$

(ただし、式中X、Y、Zのそれぞれは発泡体の厚み方向、押出方向、幅方向における平均気泡径であり、その単位はmmである。)

【0017】

【発明の実施の形態】本発明のポリエチレン系樹脂組成物連続気泡発泡体は、50%以上の連続気泡率を有する発泡体(以下、単に「連続気泡発泡体」という)であって、その基材樹脂が、熱可逆性架橋ポリマーを5重量%以上50重量%未満含有するポリエチレン系樹脂組成物からなり、この連続気泡発泡体の50%圧縮固定後1分経過後の応力緩和率が30%以上、25%圧縮応力が1~50kPaであり、かつ50%圧縮永久ひずみが7%以下のものである。

【0018】本発明の連続気泡発泡体を構成する基材樹脂における熱可逆性架橋ポリマーとは、常温では一種の架橋構造を形成することにより常温では架橋高分子のような性質を示し、高温では該架橋構造が解離して押出成形可能な十分な流動性を示すポリマーである。具体的に

は、分子間が金属イオンのイオン結合力で架橋されたポリマー、下記の定義を満足するポリマー(以下、高温架橋解離性ポリマーという)などが挙げられる。

【0019】すなわち、シート状に加工したポリマーを熱プレス間にて5分間予熱した後、230℃、10MPaの加熱、加圧条件下でさらに5分間加熱し、次いで25℃に温調された冷却プレス間で12MPaの加圧条件下で十分冷却して、厚さ1mmの板状体を得る。上記方法により得られた板状体を23℃と80℃のオープンに、それぞれ入れ、24時間加熱処理することにより試料を得る。得られたそれぞれの試料を使用して、JIS C3005(加熱変形)に基づき、温度120℃、荷重1kgfの条件にて、加熱変形率を各々求め、80℃処理のものと23℃処理のものととの加熱変形率の差が50%以上のポリマーである。

【0020】分子間が金属イオンのイオン結合力で架橋されたポリマーとは、エチレン系アイオノマー樹脂などがある。エチレン系アイオノマー樹脂は、エチレン単量体とアクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、無水イタコン酸、マレイン酸、マレイン酸無水物、フマル酸、桂皮酸などの α 、 β -不飽和カルボン酸またはその無水物、あるいはこれら不飽和カルボン酸のアルキルエステル、例えばアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル等との共重合体の金属塩架橋物である。この金属塩としては、アルカリ金属塩、アルカリ土金属塩、典型金属塩、または遷移金属塩等が挙げられる。

【0021】このようなエチレン系アイオノマー樹脂としては、具体的には、例えば、エチレン-アクリル酸共重合体、エチレン-アクリル酸-アクリル酸メチル共重合体、エチレン-アクリル酸-アクリル酸エチル共重合体、エチレン-メタクリル酸-アクリル酸メチル共重合体、エチレン-メタクリル酸-アクリル酸エチル共重合体、またはエチレン-メタクリル酸共重合体等の分子間を金属イオンで架橋したアイオノマー樹脂が挙げられる。尚、エチレン系アイオノマー樹脂は単独に限らず2種類以上のエチレン系アイオノマー樹脂を混合したものであってもよい。エチレン系アイオノマー樹脂を特定量含有した発泡体は、常温では分子間が金属イオンで架橋された架橋構造を有しており、圧縮に対する回復性が高く、繰り返し圧縮されてもへたりが少ないものとなる。

【0022】本発明に使用される上記のエチレン系アイオノマー樹脂の中和度は通常10~90モル%であり、特に30~90モル%のものが好ましい。またケン化度は、50モル%以上、特に70~100モル%ものが好ましい。中和度、ケン化度をこのように調整することにより混合樹脂との混練性が良好なものとなる。尚、中和度およびケン化度は、赤外分光分析で測定される。具体的には、赤外線分光分析の測定結果として得られる不飽和カルボン酸エステルの単量体単位の数(a)、不

飽和カルボン酸金属塩の単量体単位のモル数 (b)、不飽和カルボン酸の単量体単位のモル数 (c) から、下記式 (4)、(5) によって求められる。

$$\text{中和度 (モル\%)} = \{b / (b + c)\} \times 100 \quad (4)$$

【0024】

$$\text{ケン化度 (モル\%)} = \{ (b + c) / (a + b + c) \} \times 100 \quad (5)$$

【0025】一方、高温架橋解離性ポリマーとは、低温では架橋構造を形成し、高温では架橋構造が解離する性質を有するポリマーあるいはポリマー組成物である。このようなポリマーあるいはポリマー組成物としては、例えば、特開2000-204204号公報に記載されているような不飽和カルボン酸無水物と不飽和カルボン酸エステルとによるカルボン酸変性ポリオレフィン系重合体と分子中に水酸基を有する重合体とのポリマー組成物が挙げられる。具体的には、例えば、エチレン-マレイン酸無水物-アクリル酸エチル三元共重合体、エチレン-ブテン-1共重合体等の変性ポリオレフィン重合体と、水酸基末端ポリブタジエン水添物、エチレン-メタクリル酸2-ヒドロキシエチル共重合体、メタクリル酸2-ヒドロキシエチルグラフトエチレン重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物、低分子量ポリオレフィンポリオールなどの水酸基含有重合体とのポリマー組成物などが挙げられる。

【0026】また、特開平6-57062号公報に記載されているような不飽和カルボン酸無水物をグラフトした変性ポリオレフィンと分子内に少なくとも2個の水酸基を有する多価アルコール化合物との組成物、さらに必要に応じて有機カルボン酸金属塩のような反応促進剤を含有する上記組成物が挙げられる。例えば、不飽和カルボン酸無水物をグラフトした変性ポリオレフィンは、具体的には、エチレン、プロピレンなどのオレフィンの単独重合体、またはこれらのオレフィン共重合体、またはこれらのオレフィンを主成分とし(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸エステル、酢酸ビニル等との共重合体、エチレン-プロピレンランダム共重合体、エチレン-(メタ)アクリル酸共重合体、エチレン-(メタ)アクリル酸エステル共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体に、マレイン酸無水物、イタコン酸無水物、無水コハク酸などの酸無水物をグラフト重合させた変性ポリオレフィンである。また多価アルコール化合物は、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、トリメチロールプロパンなどのアルコール化合物、エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物、水酸基を2個以上含有するポリオレフィンオリゴマー等、その他グルコース、ソルビトール、ガラクトース等の糖類などが例示される。

【0027】本発明において、熱可逆性架橋ポリマーとして、エチレン系アイオノマー樹脂および/または高温架橋解離性ポリマーが好ましく使用されるが、押出發泡

【0023】

【数3】

【数4】

時の温度調整などの面から高発泡倍率、厚みの厚い発泡体を得ることが容易なエチレン系アイオノマー樹脂の使用が特に好ましい。エチレン系アイオノマー樹脂を特定量含有した基材樹脂は、押出發泡時にダイ圧を適度な高さに保つことができる。したがって、エチレン系アイオノマー樹脂を含有しない基材樹脂に比べ、同じ吐出量においてダイの間隙をより広げた場合であってもダイ内における発泡を容易に防ぐことができる。その結果、連続気泡発泡体の製造において厚みが厚く気泡径のバラツキが少ない高発泡倍率の発泡体を容易に得ることができる。

【0028】本発明の連続気泡発泡体の基材樹脂は、熱可逆性架橋ポリマーを5重量%以上50重量%未満含有するポリエチレン系樹脂組成物からなる。本発明において、ポリエチレン系樹脂組成物中における熱可逆性架橋ポリマーの含有量は、好ましくは、安定して所期の目的を満足する連続気泡発泡体を押出發泡により製造し得るという観点から、10重量%以上50重量%未満、さらに15重量%~45重量%である。本発明において基材樹脂中、熱可逆性架橋ポリマーが5重量%未満の場合は、圧縮永久ひずみが大きくなり、繰り返し使用される用途においては使用できない虞がある。一方、該架橋ポリマーが50重量%以上の場合でエチレン系アイオノマーのごとく分子間が金属イオン結合力で架橋されたものからなる時は、押出發泡工程において、押出機内の圧力が高く、ダイにおける発熱が大きくなり、ダイ内の圧力を高く保つことが難しくなるため、高発泡倍率の発泡体、十分な厚み、幅を有する連続気泡押出發泡体を得ることができない。また、押出機スクリュウ回転時の負荷が大きく、物理発泡剤注入圧力も高くしなければならず、押出發泡の操作性も悪くなる。また、該架橋ポリマーが50重量%以上の場合で高温架橋解離性ポリマーからなる時は、リサイクル性が不十分となる虞がある。

【0029】したがって、連続気泡発泡体であって、高い発泡倍率、十分な幅や厚みを有するものも得ることや、リサイクル性の点、さらに荷重に対する十分な応力緩和性を発現し、圧縮永久ひずみが小さなものとするという観点からも、本発明の基材樹脂の組成物は、エチレン系アイオノマー樹脂等の熱可逆性架橋ポリマーを除く他の樹脂成分が少なくとも50重量%を超え、95重量%以下、好ましくは50重量%を超え、90重量%以下、さらに好ましくは55重量%~85重量%含有される。

【0030】本発明の連続気泡発泡体の基材樹脂の一部

10

20

30

40

50

を構成する上記熱可塑性架橋ポリマーを除く他の樹脂成分は、ポリエチレン系樹脂を主成分とするものであり、

(なお、主成分とするとは50重量%以上、好ましくは80重量%以上を含有されていることを意味する) ポリエチレン系樹脂としては、エチレン単独重合体やエチレンと炭素数3~12の α -オレフィン等との共重合体で、エチレン成分が60重量%以上含有されているものであり、具体的には、低密度ポリエチレン、超低密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、エチレン-無水マレイン酸共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-メチルメタクリレート共重合体、エチレン-エチルメタクリレート共重合体、エチレン-アクリル酸共重合体、エチレン-ブテン共重合体、スチレン-エチレン共重合体、エチレン-ビニルアルコール共重合体、エチレン-グリシジルメタクリレート共重合体等が挙げられる。上記ポリエチレン系樹脂は、1種または2種以上の混合物として使用されるが、特に2種以上の混合物を使用することが好ましい。これらの中でも、柔軟性、成形性などの点を重視する場合は低密度ポリエチレンの使用が好ましく、押出発泡時の連続気泡の発泡体を得られる押出温度範囲が広がり、高発泡倍率のものが容易に得られる点から、例えば、高密度ポリエチレンとエチレン-メチルメタクリレート共重合体、エチレン-エチルメタクリレート共重合体、エチレン-アクリル酸共重合体、エチレン-無水マレイン酸共重合体等の共重合体の少なくとも1種とを組み合わせ使用することが望ましい。

【0031】本発明の目的とする連続気泡発泡体を得るためには、その基材樹脂として熱可逆性架橋ポリマーからなる成分とポリエチレン系樹脂を主成分とするものと混合物からなるポリエチレン系樹脂組成物を用いることが重要である。基材樹脂における熱可逆性架橋ポリマーからなる成分である例えば前記アイオノマー樹脂は、そのイオン結合が150℃を超えるような温度では弱くなり低い温度では強くなる。このようなエチレン系アイオノマー樹脂からなる成分は、他方の成分の急激な粘度低下を起こす温度範囲でも他方の成分よりも高い粘度を保持しており、他方の成分が急激な粘度低下を起こしても発泡体は収縮し難くなる。従って、本発明における基材樹脂においてポリエチレン系樹脂を主成分とする一方の成分中の溶解張力の弱い部分、例えば低分子量成分などが気泡形成とともに破泡し、エチレン系アイオノマー

$$\text{連続気泡率}(\%) = \{ (V_a - V_x) / (V_a - W / \rho) \} \times 100 \quad (6)$$

式(6)において、Wは測定試料の重量(g)、 ρ は発泡体を構成する基材樹脂の密度(g/cm³)である。

【0036】測定試料は、発泡体の形状に従って以下の通り調整する。発泡体形状がシート状の場合は、縦40mm、横25mmのシート状サンプルを複数枚切り出し、切り出したサンプルを重ね合わせて厚み約25mmとしたものを測定試料とする。

樹脂からなる成分によって発泡体の形状を維持するという粘度バランスが必要となる。しかしながら、エチレン系アイオノマー樹脂成分が多くなり過ぎると粘度が高くなり過ぎ、ダイ内での発熱が大きくなり良好な連続気泡発泡体を得ることが難しくなる。またエチレン系アイオノマー樹脂成分が少な過ぎると高い粘度を保つ効果が期待できず、厚みの厚い、高発泡倍率の連続気泡発泡体を得られない。また、基材樹脂中の熱可逆性架橋ポリマー成分を5重量%以上50重量%未満とし、ポリエチレン系樹脂を主成分とする他方の成分を50重量%を超え95重量%以下の混合割合で適宜調整することにより、得られる発泡体に最終的に一種の架橋構造が導入されることとなり、本発明の目的とする良好な応力緩和性、復元性を有する連続気泡発泡体を得ることができる。

【0032】本発明の連続気泡発泡体は連続気泡率が50%以上のものである。連続気泡率が50%未満の場合は、繰り返し圧縮に対する復元性、クッション性、柔軟性、吸音性、吸水性、通気性といった連続気泡発泡体を示す特有の機能の発現効果が少なくなり、いわゆる連続気泡の発泡体とは言い難くなる。尚、本発明における連続気泡発泡体の連続気泡率とは、発泡体の一部分のみの値ではなく、発泡体全体における平均値をいう。従って、連続気泡発泡体の一部分において本発明が特定する連続気泡率を下回る部分があっても、発泡体全体の平均値が本発明で特定する連続気泡率以上であればよい。

【0033】連続気泡発泡体特有の性質である繰り返し荷重に対する復元性、クッション性、柔軟性、吸音性、吸水性、通気性が特に優れるという観点からは、連続気泡率が70%以上、更に80%以上であることが好ましく、連続気泡率が70%以上であると、手で触った感触が極めて柔らかくなる。

【0034】本明細書における連続気泡率の測定は、ASTM D-2856-70(手順C)に準じて次の様に行なわれる。すなわち、エアピクノメーターを使用して測定試料の真の体積 V_x (cm³)を求め、測定試料の外形状から見掛けの体積 V_a (cm³)を求め、式(6)により連続気泡率(%)を計算する。尚、真の体積 V_x とは、測定試料中の樹脂の体積と独立気泡部分の体積との和である。

【0035】

【数5】

$$\text{連続気泡率}(\%) = \{ (V_a - V_x) / (V_a - W / \rho) \} \times 100 \quad (6)$$

【0037】発泡体形状が板状の場合は、縦25mm、横25mm、厚み40mmの直方体サンプルを切り出し、切り出したサンプルを測定試料とする。尚、厚みが40mmの直方体サンプルを切り出せない場合は、重ね合わせて所定の厚みに調整して測定試料とする。また板状発泡体の場合、発泡体の部分部分において連続気泡率がバラツク場合があるため、発泡体全体の連続気泡率のバ

ラツキ方が把握できるように、発泡体の各部分から均等に測定試料を切り出し（少なくとも10個以上）、切り出した各々の測定試料の連続気泡率の算術平均をもって発泡体の連続気泡率とする。

【0038】本発明の連続気泡発泡体は、圧縮試験における50%圧縮固定後1分経過後の応力緩和率が30%以上、25%圧縮応力が1~50kPaであり、かつ50%圧縮永久ひずみが7%以下のものである。50%圧縮固定後1分経過後の応力緩和率は好ましくは35%以上、さらに好ましくは40%以上である。応力緩和率が30%未満である場合には、荷重に対する応力緩和が少なく、局所的に荷重がかかり重量物の荷重を面で均等に受け止めるという性質が得られ難く底付きを起こしたりする。したがって、重量物に対するクッション性が低下し、また載置される重量物の座りが悪く安定した状態で固定し難い。

【0039】つまり、応力緩和率が30%以上のものは、前述の応力緩和性はつぎのようにに発現する。該応力緩和率が30%以上の連続気泡発泡体は、該発泡体の厚みが50%となるように圧縮荷重P（kgf/cm²）をかけると該発泡体に荷重を押し返そうとする力として内部応力P（kgf/cm²）が発生する（この時点での応力緩和率は0%である）。しかし圧縮率を50%に維持したままにすると該内部応力は時間の経過と共に減少し、1分経過後には該発泡体の厚みを50%に維持する圧縮荷重は0.7P（kgf/cm²）以下

（この時点での応力緩和率は30%以上である）となっている。よって、該発泡体は荷重を加えられて1分間の内に徐々に30%以上圧縮応力が低下したことになる。なお、該発泡体の内部応力は一定の値になるまで減少す

【0040】このような性質は一定重量の不定形の重量物を発泡体に載置した場合、集中荷重を受ける部分が発泡体に発生しても時間の経過と共に早い時期に発泡体内部応力の緩和が起こり重量物との接触面積が増加するこ

$$\text{応力緩和率 (\%)} = \{1 - [(B) / (A)]\} \times 100 \quad (7)$$

【0043】尚、試験片は連続気泡発泡体の形状により以下の通りに調整した。すなわち発泡体の形状がシート状の場合には、縦100mm、横100mmの試料を複数枚切り出し、切り出した試料を重ね合わせて厚さ40mmとしたものを試験片とした。尚、シート状発泡体の重ね合わせ枚数は最小枚数とし、必要に応じて重ね合わせたシートの中の1枚をスライスすることにより試験片の厚みを40mmに調整することとした。

【0044】また、発泡体の形状が板状の場合には、縦100mm、横100mm、厚さ40mmの直方体を切り出し測定用試料とする。尚、上記寸法の直方体を切り出せない場合は、シート状発泡体の場合と同様に所定の大きさの試料を重ね合わせ所定の寸法に調整して測定用試料とした。また板状発泡体の場合発泡体の部分部分に

とにより、それ以上の集中荷重を避けることができ重量物の圧力を分散させて支持することができ、重量物に対する反力の集中も避けることができるため支持安定性、重量載置物の表面保護性につながる。特に、そのような性質の発泡体を椅子などのクッション材に使用した場合は、人体を支える際に、曲面部からなる人体を包み込むようにフィットし均一な力で支えることができるために長時間使用しても疲れないものとなる。また、この性質は床ずれ防止用マットとしても好適な性質である。さらにまた、応力緩和率が30%以上のものは、速い速度の圧縮等の変形に対して大きな反力を発現し変形量は小さく、遅い速度のものに対しては徐々に変形してエネルギーを吸収していくため、防眩材などの緩衝材にも好適なものである。なお、本発明の連続気泡押出発泡体において応力緩和率の上限はおおむね80%、好ましくは70%である。また、本発明の連続気泡発泡体は、圧縮試験における50%圧縮固定後5分経過後の応力緩和率が30~80%、さらに40~80%のものがクッション性の点で好ましい。

【0041】本発明において応力緩和率の測定は、JISK6767（1976）の圧縮試験硬さの測定法に準拠して行い、試験片の大きさを縦100mm、横100mm、厚さ40mmとし、圧縮量を測定試験片の厚みの50%、圧縮速度を100mm/分、として測定した。具体的には、試験片を試験機の平行な平板の間に置き、100mm/分の速度で試験片の厚さが元の厚さの50%に達するまで圧縮し停止した時点の試験片が平板を押し返す力（kgf/cm²）を（A）とし、停止1分経過後の平板を押し返す力（kgf/cm²）を（B）としたとき、下記式（7）により算出した値を応力緩和率とした。また、50%圧縮固定後5分経過後の応力緩和率は、（B）の値を停止5分経過後の値として下記式（7）により算出される

【0042】

【数6】

において応力緩和率がバラツク場合があるので、発泡体全体の応力緩和率のバラツキ方が把握できるように発泡体の各部分から均等に測定用試料を切り出し、切り出した各々の測定試料の応力緩和率の算術平均をもって発泡体の応力緩和率とした。

【0045】発泡体の応力緩和は、主として気泡構造と基材樹脂の特性によって発現するものと考えられる。例えば軟質ポリウレタンフォームのように気泡が殆ど骨格のみであって気泡膜が殆ど存在しないような連続気泡構造体の場合は、フォームを圧縮したときのフォーム内のエアは容易に速やかに抜けるため圧縮に対するエアの通気抵抗が弱く、基材樹脂の特性のみの影響が大きくなる。そのために圧縮された瞬間の圧縮応力と、圧縮固定され一定時間経過後の圧縮応力との差が少なくなつて

しまい応力緩和率の小さいものとなる。

【0046】一方、気泡膜が存在し、その気泡膜の一部が破泡し連通化しているような気泡構造の発泡体では、発泡体が圧縮されたときにはフォーム内のエアが抜け難く、圧縮に対するエアの通気抵抗が大きくなり、そのエアの抜けが応力に対して緩和する作用として働く。さらに加えて剛性や柔軟性などのバランスのとれた樹脂特性を有する樹脂を選択することにより、圧縮された瞬間の圧縮応力と圧縮固定され一定時間経過後の圧縮応力との差が大きくなり、応力緩和率が高くなると考えられる。

【0047】本発明の連続気泡発泡体は、50%圧縮永

$$\text{圧縮永久ひずみ (\%)} = \{ (t_0 - t_1) / t_0 \} \times 100 \quad (8)$$

t_0 : 試験片の元の厚さ (mm), t_1 : 試験片の試験後の厚さ (mm)

【0050】尚、試験片は連続気泡発泡体の形状により以下のように調整した。発泡体がシート状の場合、縦50mm、横50mm、の試料を複数枚切り出し、切り出した試料を重ね合わせ厚さ40mmに調整し測定用試料とした。尚、シート状発泡体の重ね合わせ枚数は最小枚数とし、必要に応じて重ね合わせたシートの内の1枚をスライスすることにより試験片の厚みを40mmに調整することとした。発泡体形状が板状発泡体の場合は、縦50mm、横50mm、厚さ40mmの直方体試料を複数枚切り出し、測定用試料とした。尚、厚さ40mmの直方体が切り出しせない場合は、シート状発泡体の場合と同様に切り出した試料を重ね合わせて所定の厚さに調整し測定用試料とした。

【0051】本発明の連続気泡発泡体がシート状発泡体の場合は、平均気泡径は0.3~3.0mmであることが好ましい。さらに好ましくは、0.4~2.0mmである。平均気泡径が0.3mm未満のシート状発泡体は回復性が極めて遅く、また気泡膜が薄くなってしまい気泡形状を保持する力が小さく、潰れた気泡形状のものが得られ易くなる。一方平均気泡径が3.0mmを超えると気泡膜が厚くなり過ぎ、外観が悪く、また柔軟性の悪いものになってしまう。

【0052】本発明の連続気泡発泡体の板状発泡体は、平均気泡径は0.3~10.0mmであることが好ましい。さらに好ましくは、0.4~5.0mmである。平均気泡径が0.3mm未満の板状発泡体は回復性が極めて遅く、また気泡膜が薄くなってしまい気泡形状を保持する力が小さく、潰れた気泡形状のものが得られ易くなる。一方平均気泡径が10.0mmを超えると気泡膜が厚くなり過ぎ、外観が悪く、また圧縮回復性の悪いものになってしまう。

【0053】本発明の板状連続気泡発泡体の気泡形状は、発泡体の押出方向 (MD) と、MDと直交する発泡体の幅方向 (TD) のそれぞれの方向に対する垂直断面を顕微鏡で観察することにより、上記TDに対する垂直

久ひずみが7%以下と小さいものであるが、好ましくは5%以下、更には4%以下が好ましい。圧縮永久ひずみが7%を超えると発泡体の回復性が劣り、特に繰り返し使用する用途では圧縮応力が低下する。

【0048】本発明において、圧縮永久ひずみは、JIS K6767 (1976) の圧縮永久ひずみの測定法に準拠して測定し、圧縮固定量を試験片の厚さの50%とし、試験片を長さ50mm、幅50mm、厚さ40mmのものとして以下の式 (8) より求めた。

【0049】

【数7】

断面の厚み方向の平均気泡径X、MDの平均気泡径Y、TDの平均気泡径Zをそれぞれ測定し、Y、Zの各々に対するXの比、 X/Y 、 X/Z を求める。

【0054】本発明において気泡形状 X/Y 、 X/Z は、それぞれ0.3~1.5が好ましく、さらに好ましくはそれぞれ0.3~1.3、特に0.5~1.0である。気泡形状の X/Y 、 X/Z が0.3未満の場合は、気泡形状が扁平であるため柔軟性においては問題ないが、厚み方向への圧縮時の変形量が大きくなり底付きし易くなる。一方、1.5を超えるものは圧縮応力が強くなり過ぎ柔軟性が悪くなる虞がある。したがって、上記範囲の気泡形状を満足することにより、MD、TD、厚み方向各方向への圧縮変形量がほぼ同程度となり、圧縮回復性が特に良好なものとなる。

【0055】本発明において、厚み方向の平均気泡径X、押出方向の平均気泡径Y、押出方向と直交する幅方向の平均気泡径Zの測定は、発泡体の押出方向 (MD) に対する垂直断面およびMDと直交する幅方向 (TD) に対する垂直断面に基づき行われる。具体的には、次のようにして行う。Yについては、先ず、顕微鏡等で拡大撮影して得られたTDに対する垂直断面拡大図において、発泡体の表面付近のMD、厚み方向中央部のMD、裏面付近におけるMDの3個所に、拡大前の長さが5mmに相当する線分を引く。次に、引かれた各線分と交差する気泡の数n (nは、該線分上に気泡の一部が交差するものも含む。) を求め、計算式： $[5 / (n - 1)]$ により各線分上の気泡1個あたりの平均気泡径を、表面付近、厚み方向中央部、裏面付近に引いた計3本の線分の各々から求められた気泡1個あたりの平均気泡径の相対平均をもってY (mm) とする。

【0056】Zについては、先ず顕微鏡等で拡大撮影して得られたMDに対する垂直断面拡大図において、押出発泡体の表面付近のTD、厚み方向中央部のTD、裏面付近におけるTDの3個所に、拡大前の長さが5mmに相当する線分を引き、Yを求める操作と同様の操作により求められる値をZ (mm) とする。

【0057】Xについては、TDに対する垂直断面拡大

10

20

30

40

50

図において、測定用試料の厚み方向に発泡体の全厚みに亘る直線を引き、該直線と交差する気泡の数 n_2 を求め、計算式： $[\text{発泡体の全厚み}/n_2]$ により直線上の気泡1個当たりの平均気泡径を求め X (mm)とする。また発泡体の平均気泡径は $[(X+Y+Z)/3]$ で求められる値とする。

【0058】本発明の連続気泡発泡体の厚み方向に対する25%圧縮時の圧縮応力は1~50kPaを有するものであり、好ましくは1~35kPa、さらに好ましくは1~25kPaである。25%圧縮の圧縮応力が1kPa未滿では、圧縮に対して容易に変形してしまい底付きを起し易くなる。一方50kPaを超える圧縮応力では強度が強過ぎ用途によっては柔軟性に劣る。

【0059】本発明の連続気泡発泡体は、密度15~100kg/m³が好ましく、シート状発泡体、板状発泡体、長尺状発泡体等として使用することができる。本発明の連続気泡発泡体がシート状発泡体である場合は、密度が15~60kg/m³、厚みが0.5~10mm、少なくとも幅が45cm、特に90cm以上のシート状発泡体であることが好ましい。尚、幅の上限は190cm程度である。

【0060】かかる構成のシート状発泡体は、従来のポリオレフィン系樹脂発泡シートにはない優れた柔軟性を有し、感触が良く、しなやかで包装用材料に好適なものである。また、製袋加工、熱成形等の加工も可能であり、袋、果物トレイ等の容器としても使用することができる。また、他のポリプロピレン系樹脂発泡シート、ポリスチレン系樹脂発泡シート等の保形性を有する素材を積層一体化した積層シートを打ち抜き加工して得られる仕切り材、該積層シートを熱成形して得られる高い緩衝性等を有する果物包装材や精密機械物品等の包装容器等、多種多様の用途で使用できる。

【0061】本発明の連続気泡発泡体が板状発泡体である場合は、十分な圧縮応力および良好な圧縮回復性の点から、密度が15~100kg/m³、さらに20~60kg/m³、厚みが10~200mm、さらに25~80mm、幅が少なくとも8cm、さらに25cm以上であることが好ましい。尚、幅の上限は150cm程度である。かかる構成の板状発泡体は、衝撃吸収パッド、吸音材、クッション材等に好適なものであり、特に主流のクッション材として使用されている軟質ウレタン連泡発泡体と比較すると、緩やかな圧縮変形を示すものであり、この特性は上記クッション材等の用途において、特筆すべき優れた性質である。この板状発泡体は、打ち抜き加工、切削加工により用途に応じた所望の形状に加工して包装容器等とすることができる。

【0062】本発明において、連続気泡発泡体の厚み、密度の測定は次のようにして行う。すなわち、連続気泡発泡体の厚みは、該発泡体の厚みを幅方向の端部から他方の端部まで等間隔に10点測定し、それら10点の相

加平均値とする。また、連続気泡発泡体の密度は、縦5cm×横5cm×発泡体厚みの試験片の重量(g)を測定し、次に該試験片の外形寸法から試験片の体積(cm³)を求め、試験片の重量(g)をその体積で除することにより求めた値をkg/m³に単位換算する。

【0063】本発明の連続気泡発泡体は、上記基材樹脂と、必要に応じて添加するタルク等の気泡調節剤、収縮防止剤等とを押出機に供給し加熱溶解、混練し、更に発泡剤を供給して発泡性溶解樹脂混合物とした後、押出樹脂温度、押出ダイ内部圧力、吐出量等を調整して、押出機先端に取り付けたダイから低圧域に押出して発泡させることにより得ることができる。

【0064】本発明の基材樹脂には、その他に収縮防止剤、気泡調節剤、耐候剤、紫外線吸収剤、紫外線反射剤、赤外線吸収剤、赤外線反射剤、難燃剤、流動性向上剤、着色剤、熱安定剤、酸化防止剤、結晶核剤、無機充填剤、ゴム等の各種添加剤を必要に応じて適宜配合することができる。

【0065】本発明においては特に上記添加剤の中でも、収縮防止剤を基材樹脂100重量部に対して0.1~15重量部添加することが、良好な発泡体、特に高発泡倍率、厚みの厚い発泡体を得ることができるので好ましい。

【0066】収縮防止剤としては、炭素数10以上(好ましくは15~25)の脂肪酸と水酸基3~7個を有する多価アルコールとのエステル、炭素数10以上(好ましくは15~25)の脂肪酸アミン、炭素数10以上(好ましくは15~25)の脂肪酸アミド等が挙げられる。

【0067】上記収縮防止剤の炭素数10以上の脂肪酸としては、ステアリン酸、オレイン酸、ラウリン酸、ペヘン酸、リグノセリン酸、セロチン酸、ヘプタコン酸、モンタン酸、メリシン酸、ラクセル酸などが挙げられ、水酸基3~7個を有する多価アルコールとしては、グリセリン、ジグリセリン、トリグリセリン、エリトリット、アラビット、キシリット、マンニット、ソルビット、ソルビタン等が挙げられる。尚、収縮防止剤は、2種以上の収縮防止剤を混合して使用してもよい。

【0068】収縮防止剤の具体例としては、モノステアリン酸グリセライド、モノペヘン酸グリセライド、ジステアリン酸グリセライド、トリステアリン酸グリセライド、ポリオキシエチレンミリスチルアミン、ポリオキシエチレンパルミチンアミン、ポリオキシエチレンステアリルアミン、ラウリル酸アミド、ミリスチン酸アミド、パルミチン酸アミド、ステアリン酸アミド等が挙げられる。

【0069】また、上記気泡調節剤としては、タルク、シリカ、クレー等の無機質系微粉末状物、酒石酸水素ナトリウム、コハク酸水素ナトリウム、クエン酸ナトリウム、クエン酸カリウム、重炭酸ナトリウム、炭酸ナトリ

10

20

30

40

50

ウム、シュウ酸ナトリウムなどの多価カルボン酸のアルカリ金属塩等の炭酸塩又は重炭酸塩等が挙げられ、基材樹脂 100 重量部に対して、0.01~10 重量部添加することが好ましい。

【0070】本発明の連続気泡発泡体の製造において使用される発泡剤としては、物理発泡剤、分解型発泡剤のいずれも使用できるが、発泡倍率の高い連続気泡発泡体を得るには物理発泡剤を使用することが好ましい。物理発泡剤としては例えば、プロパン、ノルマルブタン、イソブタン、ノルマルペンタン、イソペンタン、ノルマルヘキサン、イソヘキサン、シクロヘキサン等の脂肪族炭化水素、塩化メチル、塩化エチル等の塩化炭化水素、1,1,1,2-テトラフルオロエタン、1,1-ジフルオロエタン等のフッ化炭化水素、二酸化炭素、窒素、水などの無機系のもの等が挙げられる。分解型発泡剤としては、アゾジカルボンアミド等が挙げられる。上記した発泡剤は、2 種以上混合して使用することができ、又、気泡の調整も兼ねて分解型発泡剤を物理発泡剤に併用することもできる。

【0071】また、目的とする発泡体の形状に応じて、押出機先端に取り付けるダイを選択することにより、シート状発泡体、板状発泡体などの各種形状の連続気泡発泡体を製造することができる。例えば、環状ダイを取り付ければシート状の発泡体を得ることができ、フラットダイを取り付ければ板状の発泡体を得ることができ、多孔ダイを取り付ければ紐状若しくは棒状の多数の長尺状発泡体側面が融着された、押出方向に対して直交する広い垂直断面を有する発泡体を得ることができ、異形ダイを取り付ければ種々の異なる断面形状の発泡体を製造することができる。また、必要に応じて押出機とダイとの間、もしくはダイ内にアキュームレーターを設置してもよい。アキュームレーターを設置することにより、吐出速度及び吐出量を飛躍的に増大させることができるので、小さな押出機であっても、高発泡倍率、高厚みの連続気泡発泡体、特に板状の発泡体を得ることができる。

【0072】本発明における連続気泡率が 50% 以上である押出発泡体は、上記の基材樹脂、添加剤、発泡剤等を押出機に供給し、加熱溶融混練して発泡性溶融樹脂混合物とした後、押出樹脂温度を適正範囲内に調節して押出機から低圧域に押出すことによって形成することができる。すなわち、押出樹脂温度が適正範囲内に調節された発泡性溶融樹脂混合物は、発泡剤の発泡力に抗する粘弾性を有し、均一に発泡し、気泡膜が形成される段階において、熱可逆性架橋ポリマー成分とその他の成分において、より粘弾性が低下している成分が他方の成分の伸びに追従できず、気泡膜の一部が破壊され、連続気泡化すると考えられる。例えば、熱可塑性架橋ポリマーがエチレン系アイオノマーの場合は、他のポリエチレン系樹脂を主成分とする成分の方が押出発泡時の気泡膜形成段階において、より粘弾性が低下しているため、ポリエチ

レン系樹脂を主成分とする成分の方が起点となって気泡膜の一部が破壊され発泡体は連続気泡化する。

【0073】具体的な押出樹脂温度は、例えば、熱可逆性架橋ポリマーがエチレン系アイオノマーの成分の場合、上記基材樹脂の他方の成分の主成分を構成するポリエチレン系樹脂の融点を基準として、発泡性溶融樹脂の押出樹脂温度を（ポリエチレン系樹脂の融点-5℃）～（ポリエチレン系樹脂の融点+20℃）の範囲内に調節することが好ましく、さらには（ポリエチレン系樹脂の融点-5℃）～（ポリエチレン系樹脂の融点+15℃）の範囲内に調節することがより好ましい。押出樹脂温度が、上記（ポリエチレン系樹脂の融点-5℃）を下回る場合は、独立気泡の発泡体が得られ易く連続気泡発泡体が生成し難くなる。一方、押出温度が上記（ポリエチレン系樹脂の融点+20℃）を超える温度である場合には、得られる発泡体が収縮し易く、ポイドが発生し易くなる等の問題を生じる虞れがある。

【0074】上記ポリエチレン系樹脂の融点は、JIS K7121（1987）に基づいて熱流束 DSC 曲線により一定の熱処理を行なった試験片から求められるピークの頂点温度とする。尚、二つ以上のピークが現れる場合は、ピーク面積の最も大きな主ピークの頂点温度を融点とする。

【0075】なお、上記気泡膜に形成される平均孔径、平均孔数、平均気泡膜厚みの測定は、発泡体 MD に対する垂直断面の気泡の電子顕微鏡写真をもとに、平均孔径は該写真上の全ての孔の最大径の平均値とし、平均孔数は該写真上の全ての孔の数を全ての気泡の数で除して求めた値とし、平均気泡膜厚みは該写真上の各気泡を隔てる全ての気泡膜の最大厚みの平均値とする。本発明の連続気泡発泡体の気泡膜に連通孔が存在することを示す代表的なものの発泡体の MD に対する垂直断面の気泡の電子顕微鏡写真を図 1 および図 2 に示す。図面において、矢印で示す a は気泡膜を、b は気泡膜に形成された連通孔をそれぞれ示す。

【0076】本発明において、連続気泡発泡体の圧縮応力の測定は、JIS Z0234（1976）A 法に準拠して、温度 25℃、相対湿度 65% の雰囲気下に 24 時間放置した縦 50mm、横 50mm、厚み（試験片の厚み）の試験片を、荷重速度を 10mm/分として、試験片の厚みの 80% まで圧縮した後、圧縮を解除し測定を終了した。そして歪量が 25% または 50% の時の荷重を読み取り、該荷重を圧縮される試験片の面積 2500mm² で除した値を kPa に単位換算して 25% または 50% 圧縮応力とした。

【0077】また、本発明の連続気泡発泡体において、特に重要な特性である応力緩和率は前記基材樹脂の特性はもとより、連通化している気泡膜に形成された孔径や孔数により調整することが可能である。具体的には、本発明の連続気泡発泡体においては、平均孔径が 100~

1500 μm の連通孔が気泡 1 個当たり平均して (平均孔数) 0.6 個以上、通常 0.8 個～6 個存在するように調整することが好ましく、さらに平均気泡膜厚みが 10～60 μm であることが好ましい。しかも基材樹脂として前記したエチレン系アイオノマー樹脂のような熱可逆性架橋ポリマーを 50 重量%未満含有するポリエチレン系樹脂を基材樹脂として使用しているので、得られる連続気泡発泡体は適度の剛性と柔軟性を有しており、荷重をかけた場合気泡内のエアは徐々に抜け、高い割合の応力緩和性を示し、圧縮永久ひずみも極めて小さいものである。

【0078】以上押出樹脂温度を調節することによって、連続気泡率が 50% 以上である発泡体を得る方法について説明したが、本発明においては、連続気泡率が 50% 以上の発泡体を製造した後、該発泡体を針で刺すなどの針穴加工や、加熱膨張或いは圧縮などによって気泡膜を破壊する方法などの二次的加工により連続気泡率が 50% 以上の発泡体の連続気泡率を更に高めることもできる。

【0079】

【実施例】以下に本発明の実施例を挙げ説明する。

【0080】実施例 1

エチレン-メタクリル酸-アクリル酸エステル共重合体 (三井デュポンポリケミカル製、商品名「ハイミラン A M7316」、MFR=1.3 g/10 分) 38.1 重量部、エチレン-メタクリル酸共重合体 (住友化学工業 (株) 製、商品名「アクリフト WK402」、MFR=25 g/10 分) 28.6 重量部、低密度ポリエチレン (住友化学工業 (株) 製、商品名「スミカセン F101-1」、MFR=0.3 g/10 分) 28.6 重量部および高密度ポリエチレン (出光石油化学工業 (株) 製、商品名「IDEMITSU HD210JZ」、MFR=5 g/10 分) 4.7 重量部が混合された混合樹脂 100 重量部に、低密度ポリエチレン 100 重量部に対してクエン酸ナトリウム 5 重量部とタルク 10 重量部が配合された気泡調節剤マスターバッチ 2 重量部と、低密度ポリエチレン 100 重量部に対してモノステアリン酸グリセリドが 12 重量部配合された収縮防止剤マスターバッチ 10 重量部とを配合して、押出機に供給して加熱、混練して熔融樹脂とした後、さらに物理発泡剤としてイソブタンを上記混合樹脂 100 重量部に対して 6.8 重量部の割合で押出機内の熔融樹脂中に圧入混練して発泡性溶融物とした。次いで、押出機内で溶融混練された溶融物を表 1 に示す樹脂温度で間隙 3mm、幅 80mm のフラットダイから押し出し板状の外観が良好な連続気泡発泡体を得た。得られた発泡体の厚み、幅、密度、連続気泡率、平均気泡径、応力緩和率、50% 圧縮永久ひずみ、50% 圧縮応力、25% 圧縮応力、平均孔径等について測定結果を表 1 に示す。

【0081】実施例 2

実施例 1 における MFR=25 g/10 分のエチレン-メタクリル酸共重合体「アクリフト WK402」の代わりに、MFR=7 g/10 分のエチレン-メタクリル酸共重合体 (住友化学工業 (株) 製「アクリフト WK307」) を使用した以外は、実施例 1 と同様に行い、板状の外観が良好な連続気泡発泡体を得た。得られた発泡体の諸物性を表 1 に示した。実施例 1 と実施例 2 とから、基材樹脂の混合成分の流動性を調整することにより、気泡膜に形成される孔数や孔径を変えることができ、得られる発泡体の応力緩和率等が変化することが判る。

【0082】実施例 3

発泡性溶融物を 122℃ で押出发泡した以外は、実施例 2 と同様にして板状の外観が良好な連続気泡発泡体を得た。得られた発泡体の諸物性を表 1 に示す。実施例 2 と実施例 3 から、押出发泡時の樹脂温度を調整して得られる発泡体の連続気泡率を変えることにより応力緩和率が変化することが判る。

【0083】実施例 4

20 実施例 1 における気泡調節剤マスターバッチの配合量を 5 重量部とし、発泡性溶融物を 119℃ で押出发泡した以外は実施例 1 と同様にして板状の外観が良好な連続気泡発泡体を得た。得られた発泡体の諸物性を表 1 に示した。実施例 1 と実施例 4 とから、気泡調節剤量を増加させ発泡体の平均気泡径を小さくすることにより、発泡体内外の流通する空気の流路長さが長くなり、得られる発泡体の応力緩和率が大きくなることが判る。

【0084】実施例 5

高密度ポリエチレン (商品名「IDEMITSU HD210JZ」) の代わりに、直鎖状低密度ポリエチレン (三井石油化学工業 (株) 製、商品名「ウルトラゼックス 3550R」、MFR=4.5 g/10 分) 4.7 重量部を使用し、発泡性溶融物を 118℃ で押出发泡した以外は、実施例 1 と同様にして行い、板状の外観が良好な連続気泡発泡体を得た。

【0085】実施例 6

実施例 5 で得られた板状の発泡体に厚みの 20% の厚さだけロールによりプレス加工を行って板状の外観が良好な連続気泡発泡体を得た。実施例 5, 6 から、ロールプレス等による二次加工により連続気泡率、孔径、孔数などを変化させ応力緩和率を変えることができることが判る。

【0086】比較例 1

実施例 1 において、混合樹脂に代えて低密度ポリエチレン (住友化学工業 (株) 製、商品名「スミカセン F101-1」、MFR=0.3 g/10 分) 100 重量部を使用し、該低密度ポリエチレンに対して、気泡調節剤マスターバッチの配合量を 12 重量部とし、発泡性溶融物を 108℃ で押出发泡した以外は実施例 1 と同様にして板状の外観が良好な連続気泡発泡体を得た。得られた発

泡体の諸物性を表 2 に示す。尚、比較例 1 で得られた発泡体は応力緩和率が低く、圧縮永久ひずみが多いものであった。

【0087】比較例 2

気泡調節剤マスターバッチの配合量を 2 重量部とした以外は、比較例 1 と同様に行い、板状の外観が良好な押出発泡体を得た。得られた板状発泡体の厚み方向に対して上下両面から針径 0.7 mm、針長 25 mm の針を

項目/実施例	1	2	3	4	5	6
押出樹脂温度 (°C)	120	120	122	119	118	118
発泡体						
厚み (mm)	4.7	5.3	5.6	5.0	5.4	5.2
幅 (mm)	264	267	268	248	265	265
密度(kg/m ³)	38.5	35.6	36.0	37.9	41.3	42.0
連続気泡率 (%)	9.9	9.2	6.8	9.7	9.2	10.0
X/Y	0.9	0.9	1.0	0.9	1.0	1.0
X/Z	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9
平均気泡径 (mm)	1.78	1.91	2.10	1.23	1.62	1.59
平均孔径 (mm)	0.28	0.34	0.33	0.26	0.51	0.23
平均気泡膜厚(μm)	32.7	35.4	26.1	24.0	30.0	28.2
気泡 1 個当りの平均孔数 (個)	3.25	2.11	1.18	1.38	0.89	2.50
応力緩和率 (%)						
5 分後	45.0	75.7	60.6	61.3	64.3	60.0
1 分後	38.0	63.2	46.0	54.1	46.3	41.6
50 % 永久ひずみ(%)	3.8	3.5	6.2	1.6	2.6	1.5
50 % 圧縮応力 (kPa)	9.8	59.0	52.5	25.9	26.0	18.0
25 % 圧縮応力(kPa)	6.2	26.3	23.5	11.3	13.3	9.52

【0089】

【表 2】

項目/比較例	1	2
押出樹脂温度 (°C)	108	108
発泡体		
厚み (mm)	4.8	4.9
幅 (mm)	172	180
密度(kg/m ³)	34.4	33.0
連続気泡率 (%)	11	96.5
X/Y	1.0	1.1
X/Z	0.9	1.1
平均気泡径 (mm)	0.79	1.52
平均孔径 (mm)	0.32	0.34
平均気泡膜厚(μm)	8.7	18.7
気泡 1 個当りの平均孔数 (個)	0.59	1.18
応力緩和率 (%)		
5 分後	16.6	45.5
1 分後	12.4	38.0
50 % 永久ひずみ(%)	7.2	7.4
50 % 圧縮応力 (kPa)	157.4	38.5
25 % 圧縮応力 (kPa)	79.2	17.5

【0090】

【発明の効果】本発明のポリエチレン系樹脂組成物からなる連続気泡発泡体は、その基材樹脂が、熱可逆性架橋ポリマーを 5 重量%以上 50 重量%未満含有するポリエチレン系樹脂組成物からなり、50 % 以上の連続気泡率を有する発泡体であって、連続気泡発泡体の 50 % 圧縮固定後 1 分経過後の応力緩和率が 30 % 以上、25 % 圧縮応力が 1 ~ 50 kPa であり、圧縮永久ひずみが 7 %

用い、ピッチ 2.0 mm で、押圧しつつ針穴加工を施して貫通孔を形成した連続気泡発泡体を得た。得られた発泡体の諸物性を表 2 に示す。尚、比較例 2 で得られた発泡体は応力緩和率が高いが、圧縮永久ひずみが多いものであった。

【0088】

【表 1】

以下である。本発明の連続気泡発泡体は、リサイクル性に優れ、十分な応力緩和性を有し、圧縮永久ひずみが小さいものであり、不定形の一定重量の重量物を発泡体に載置した場合、集中荷重が発泡体に発生しても時間の経過とともに早い時期に発泡体内部の応力緩和が起こり重量物との接触面積が増加し、それ以上の集中荷重を避けることができ重量物の圧力を分散支持することができ、支持の安定性、重量載置物の表面保護ができる。したがって、本発明の連続気泡発泡体は、クッション材、緩衝材、包装材、吸音材、防振材、防舷材などとして有用なものである。例えば、椅子などのクッション材に使用した場合は、人体を支える際に、人体を包み込むようにフィットし均一な力で支えることができるために、長時間使用しても疲れないものとなる。また、床ずれ防止用マットとしても好適な材料である。

【図面の簡単な説明】

40 【図 1】実施例 4 で得られた本発明の連続気泡発泡体の気泡膜に形成された連通孔を示す発泡体断面の電子顕微鏡写真である。

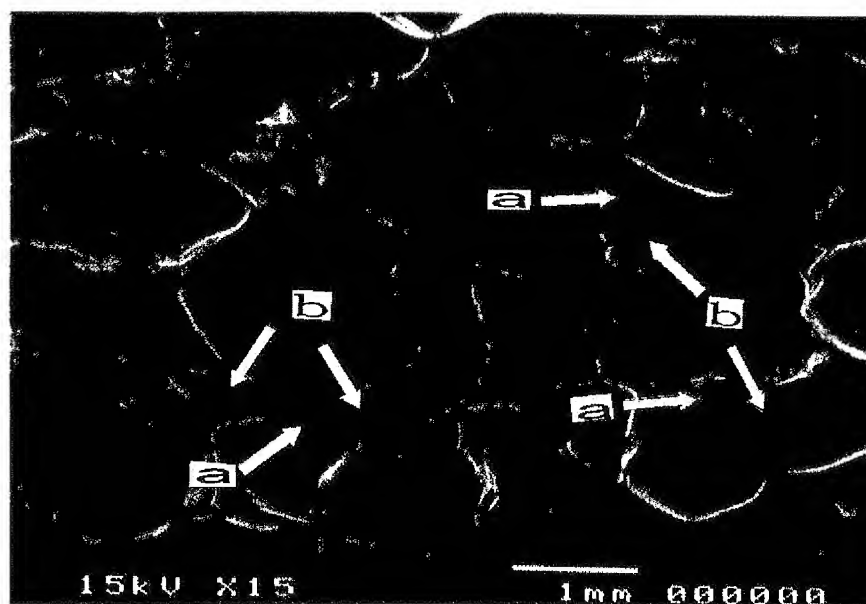
【図 2】実施例 5 で得られた本発明の連続気泡発泡体の気泡膜に形成された連通孔を示す発泡体断面の電子顕微鏡写真である。

【符号の説明】

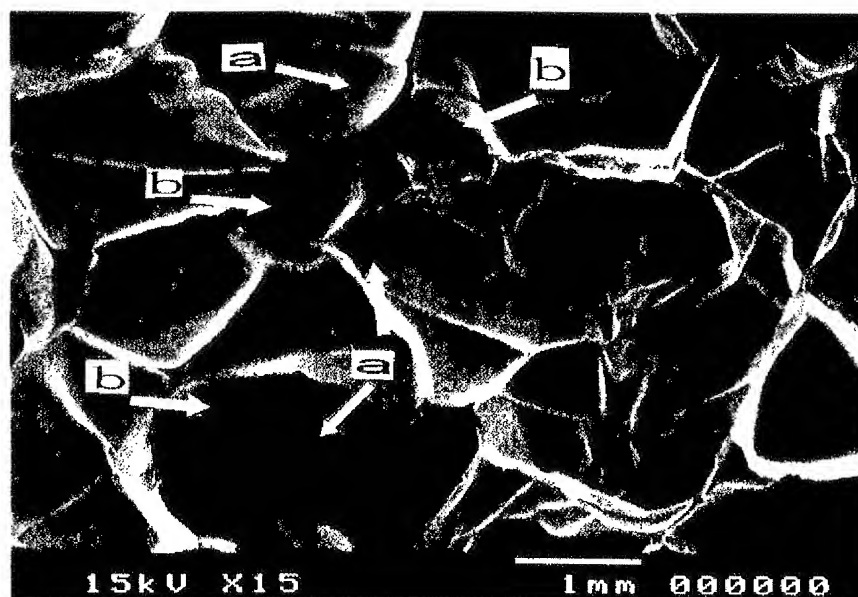
a ……気泡膜

b ……連通孔

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72) 発明者 内藤 真人
栃木県鹿沼市さつき町10-3 株式会社ジ
エイエスピー鹿沼研究所内

F ターム (参考) 4F074 AA17 AA22 AA23 AA26 AA28
 BA13 BA32 BA34 BA36 BA37
 BA38 BA39 BA40 BA44 BA45
 BA53 CC03 CC04 DA13 DA43
 DA45 DA57
 4J002 BB031 BB051 BB061 BB071
 BB081 BB101 BB232 GF00
 GG01 GN00

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-275298

(43)Date of publication of application : 25.09.2002

(51)Int.Cl.

C08J 9/04
C08L 23/04
// (C08L 23/04
C08L 23:26)

(21)Application number : 2002-001416

(71)Applicant : JSP CORP

(22)Date of filing : 08.01.2002

(72)Inventor : KOGURE NAOCHIKA
TAKAHASHI SEIJI
NAITO MASATO

(30)Priority

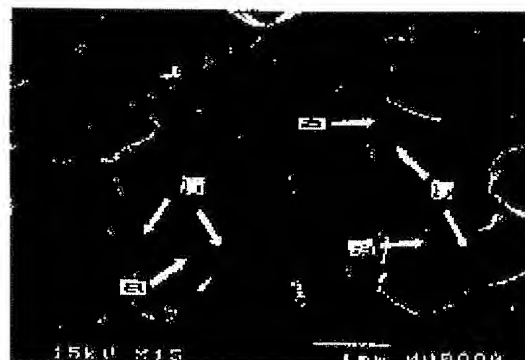
Priority number : 2001002907 Priority date : 10.01.2001 Priority country : JP

(54) OPEN-CELL FOAM OF POLYETHYLENE RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an open-cell foam of a polyethylene resin composition having a high open cell ratio and excellent recyclability and capable of exhibiting sufficient stress relaxing properties and simultaneously satisfying a small compression set.

SOLUTION: This open-cell foam of the polyethylene resin composition is a foam having $\geq 50\%$ open cell ratio, comprises a substrate resin containing ≥ 5 and < 50 wt.% of the polyethylene resin composition and has $\geq 30\%$ stress relaxation ratio after passage of 1 min from fixing of the foam at 50% compression, 1-50 kPa compression stress at 25% strain and $\leq 70\%$ compression set at 50% thickness. The open-cell foam has sufficient stress relaxing properties and a small compression set and is capable of causing stress relaxation in the interior of the foam in an early stage together with the passage of time, increasing a contact area with a heavy good, avoiding a further concentrated load and dispersing and supporting the pressure of the heavy good even if the concentrated load is produced in the foam when the heavy good in an indeterminate form of a constant weight is placed on the foam.



* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1]Are a rate of an open cell of not less than 50% foam which it has, and the base material resin, It consists of a polyethylene-system-resin constituent which contains heat-reversible crosslinked polymer less than 50% of the weight 5% of the weight or more, Polyethylene-system-resin constituent open-cell foam which percentage of stress relaxation after the 1-minute progress after 50% compression immobilization of this foam is not less than 30%, and 25% compression stress is 1 - 50kPa, and is characterized by compression set being 7% or less 50%.

[Claim 2]The polyethylene-system-resin constituent open-cell foam according to claim 1, wherein heat-reversible crosslinked polymer is ethylene system ionomer resin.

[Claim 3]The polyethylene-system-resin constituent open-cell foam according to claim 1 or 2 whose width 15 - 100 kg/m³ and thickness are 10-200 mm, and density is at least 8-cm tabular foam.

[Claim 4]The polyethylene-system-resin constituent open-cell foam according to any one of claims 1 to 3, wherein cellular shape satisfies following formula (1) - (3) and a communicating hole is formed in a cellular film.

[Equation 1]

$$0.3 \leq X/Z \leq 1.5 \quad (1)$$

$$0.3 \leq X/Y \leq 1.5 \quad (2)$$

$$0.3 \leq (X+Y+Z) / 3 \leq 10 \quad (3)$$

(However, each in [X, Y and Z] a formula is an average cell diameter in the thickness direction of foam, the direction of extrusion, and the cross direction, and the unit is mm.)

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]This invention relates to the polyethylene-system-resin foam which has a high rate of an open cell used for a cushioning material, shock absorbing material, a packing material, a sound-absorbing material, a vibroisolating material, a fender, etc. [0002]

[Description of the Prior Art]From the former, urethane foam, a foam rubber, ethylene-vinylacetate copolymer form, the polyethylene foam that performed crosslinking treatment, etc. are known as open-cell foam which consists of synthetic resins. Since it is flexible and processability is good, these foam has been used in uses, such as sponge for washing, a sound-absorbing material, and industrial use various filters.

[0003]However, in the above-mentioned conventional open-cell foam, it excels in recycling efficiency, It was difficult for the phenomenon (henceforth stress relaxation nature) in which the stress which resists modification of foam decreases with time to be revealed to within a time [specific], when a constant rate of modification is added continuously, and to satisfy simultaneously that compression set is still smaller.

[0004]Here, if stress relaxation nature is explained in detail, when a heavy lift is laid in foam, initial deformation will occur according to the load of a heavy lift first, and the internal stress which hangs to foam with load and suits it simultaneously with it will occur, for example. Then, if foam maintains the state where the heavy lift was laid in foam in the case of what has stress relaxation nature, with the passage of time, the internal stress generated in foam will decrease and the thickness of foam will decrease. And in the last stage, the internal stress is decreased and converged even on the existing fixed value. Thus, the character in which the internal stress of the thing by which it was generated with external force decreases and goes with the passage of time is called stress relaxation nature on these specifications.

[0005]Although it has character similar to the above-mentioned physical properties, since crosslinking treatment is performed, the recycling to a raw material is difficult for the polyethylene foam which performed the conventional crosslinking treatment. Since cross linking agents, such as a peroxide, are used, there is a possibility that a bad smell may remain in foam.

[0006]Since flexible urethane foam and high-density low repulsion urethane foam have weak compression stress, it is easy to carry out bottoming, and the stability at the time of laying a protean heavy lift will become bad. On the other hand, the capability for stress relaxation nature to follow to the shape of a heavy lift small becomes low, and a semirigid urethane foam has fault, like the stability at the time of protean heavy-lift loading is bad, although compression stress is strongly suitable for the cushioning material of a heavy lift, etc.

[0007]In mechanical strengths, such as chemical resistance, such as acid-proof and alkali-proof, weatherability, and a tear, urethane foam is inferior compared with polyethylene-system-resin foam, and a thing, such as the recycling to a raw material being difficult, and being, had become a problem.

[0008]The art which performs pinholing processing on the polyolefin-system-resin foaming sheet of a closed cell, and is made into open-cell foam as polyolefin-system-resin open-cell foam on the other hand, for example is known. However, the polyolefin-system-resin foam of the open cell produced by only performing pinholing processing to the closed cell foam which uses polyethylene resin and polypropylene resin as base material resin has large compression set, and does not have sufficient buffer nature which can be equal to prolonged use.

[0009]How to use the mixture of low density polyethylene and high density polyethylene by JP,60-55290,B, for example, Although the method of acquiring an open cell extrusion-foaming object, using the mixture of low density polyethylene of low flow and high mobility as base material resin is reported to JP,2000-7817,A, what has the above mentioned large compression set, and stress relaxation nature are obtained only a small thing.

[0010]Thus, conventionally with large stress relaxation nature and small compression set after canceling stress further. The actual condition is that the polyolefin-system-resin open-cell foam whose recovery factor in other words is polyolefin-system-resin open-cell foam which satisfies high character simultaneously and which was excellent in the upper recycling efficiency is not yet put in practical use.

[0011]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]This invention is foam which was made in view of this situation and has a high rate of an open cell. The purpose is to provide the polyethylene-system-resin constituent open-cell foam which it excels in recycling efficiency, and sufficient stress relaxation nature is revealed, and satisfies simultaneously that compression set is still smaller.

[0012]

[Means for Solving the Problem](1) This invention is foam which has a rate of an open cell of not less than 50%, The base material resin consists of a polyethylene-system-resin constituent which contains heat-reversible crosslinked polymer less than 50% of the weight 5% of the weight or more, It is related with polyethylene-system-resin constituent open-cell foam which percentage of stress relaxation after the 1-minute progress after 50% compression immobilization of this foam is not less than 30%, and 25% compression stress is 1 - 50kPa, and is characterized by compression set being 7% or less 50%.

[0013](2) Heat-reversible crosslinked polymer is related with polyethylene-system-resin constituent open-cell foam of the above-mentioned (1) statement being ethylene system ionomer resin.

[0014](3) This invention relates to polyethylene-system-resin constituent open-cell foam the above (1) or given in (2) whose width $15 - 100 \text{ kg/m}^3$ and thickness are 10-200 mm, and density is at least 8-cm tabular foam.

[0015](4) Furthermore, this invention relates to polyethylene-system-resin constituent open-cell foam with cellular shape given in either of following formula (1) above-mentioned [wherein it satisfies - (3) and a communicating hole is formed in a cellular film] (1) - (3).

[0016]

[Equation 2]

$$0.3 \leq X/Z \leq 1.5 \quad (1)$$

$$0.3 \leq X/Y \leq 1.5 \quad (2)$$

$$0.3 \leq (X+Y+Z) / 3 \leq 10 \quad (3)$$

(However, each in [X, Y and Z] a formula is an average cell diameter in the thickness direction of foam, the direction of extrusion, and the cross direction, and the unit is mm.)

[0017]

[Embodiment of the Invention]The polyethylene-system-resin constituent open-cell foam of this invention, It is foam (only henceforth "open-cell foam") which has a rate of an open cell of not less than 50%, The base material resin consists of a polyethylene-system-resin constituent which contains heat-reversible crosslinked polymer less than 50% of the weight with a weight of 5 or more, The percentage of stress relaxation after the 1-minute progress after 50% compression immobilization of this open-cell foam is not less than 30%, and 25% compression stress is 1 - 50kPa, and 50% compression set is 7% or less of thing.

[0018]Heat-reversible crosslinked polymer in the base material resin which constitutes the open-cell foam of this invention is polymer which shows character like a crosslinked polymer at ordinary temperature, and this structure of cross linkage dissociates at an elevated temperature, and shows sufficient mobility in which extrusion molding is possible by forming a kind of structure of cross linkage at ordinary temperature. Specifically, the polymer by which the bridge was constructed over between molecules by the ionic bond power of the metal ion, polymer (henceforth elevated-temperature bridge construction dissociative polymer) with which it is satisfied of the following definition, etc. are mentioned.

[0019]That is, after preheating the polymer processed into the sheet shaped for 5 minutes between heat pressing, it heats for 5 more minutes under heating of 230 ** and 10MPa, and a pressurizing condition, and it cools enough under the pressurizing condition of 12MPa between the cooling presses by which temperature control was carried out subsequently to 25 **, and a 1-mm-thick plate is obtained. The plate obtained by the described method is put into oven (23 ** and 80 **), respectively, and a sample is obtained by heat-treating for 24 hours. Each obtained sample is used, it asks for the rate of heat deformation respectively on condition of the temperature of 120 **, and load 1kgf based on JIS C3005 (heat deformation), and the difference of the rate of heat deformation of the thing of 80 ** processing and the thing of 23 ** processing is not less than 50% of polymer.

[0020]There are ethylene system ionomer resin etc. with the polymer in which the bridge was constructed over between molecules by the ionic bond power of the metal ion. Ethylene system ionomer resin An ethylene monomer, acrylic acid, methacrylic acid, Itaconic acid, itaconic acid anhydride, maleic acid, a maleic acid anhydride, fumaric acid, It is a metal salt bridge construction thing of a copolymer with the alkyl ester of alpha, such as cinnamic acid, beta-unsaturated carboxylic acid, its anhydride, or these unsaturated carboxylic acid, for example, methyl acrylate, ethyl acrylate, methyl methacrylate, ethyl methacrylate, etc. As this metal salt, alkali metal salt, an alkaline-earth-metals salt, type metal salt, or transition metal salt is mentioned.

[0021]As such ethylene system ionomer resin, Specifically, for example An ethylene-acrylic acid copolymer, an ethylene-acrylic acid-methyl acrylate copolymer, The ionomer resin which constructed the bridge with the metal ion in between molecules, such as an ethylene-acrylic acid-ethyl acrylate copolymer, an ethylene-methacrylic acid-

methyl acrylate copolymer, an ethylene-methacrylic acid-ethyl acrylate copolymer, or an ethylene-methacrylic acid copolymer, is mentioned. Ethylene system ionomer resin may not be restricted independently, but may mix two or more kinds of ethylene system ionomer resin. At ordinary temperature, between molecules has the structure of cross linkage over which the bridge was constructed with the metal ion, and the foam which carried out specific amount content of the ethylene system ionomer resin becomes what has few setting, even if the recoverability over compression is high and cyclic compression is carried out.

[0022]The degree of neutralization of the above-mentioned ethylene system ionomer resin used for this invention is usually 10-90-mol %, and its 30-90-mol% of thing is especially preferred. the degree of saponification -- more than 50 mol % -- a 70-100 mol % thing is especially preferred. Kneading nature with mixed resin will become good by adjusting the degree of neutralization, and the degree of saponification in this way. The degree of neutralization and the degree of saponification are measured by infrared spectroscopic analysis. Specifically, it asks with the following formula (4) and (5) from the number of mols of the monomeric unit of the unsaturated carboxylic acid ester obtained as a measurement result of an infrared spectroscopic analysis (a), the number of mols of the monomeric unit of unsaturation carboxylic acid metal salt (b), and the number of mols of the monomeric unit of unsaturated carboxylic acid (c).

[0023]

[Equation 3]

degree of neutralization (mol %) = $\frac{b}{b+c} \times 100$ (4)

[0024]

[Equation 4]

degree of saponification (mol %) = $\frac{(b+c)}{(a+b+c)} \times 100$ (5)

[0025]On the other hand, elevated-temperature bridge construction dissociative polymer is polymer or the polymer composition which has the character in which the structure of cross linkage is formed at low temperature, and the structure of cross linkage dissociates at an elevated temperature. As such polymer or a polymer composition, For example, the polymer composition of the carboxylic acid denaturation polyolefine system polymer by an unsaturated carboxylic acid anhydride and unsaturated carboxylic acid ester which are indicated to JP,2000-204204,A, and the polymer which has a hydroxyl group in a molecule is mentioned. Specifically, for example Modified polyolefin polymers, such as an ethylene-maleic acid anhydride-ethyl acrylate ternary polymerization object and an ethylene-butene-1 copolymer, A hydroxyl group end polybutadiene hydrogenation thing, an ethylene-methacrylic acid 2-hydroxyethyl copolymer, A polymer composition with hydroxyl group content polymers, such as a methacrylic acid 2-hydroxyethyl graft ethylene polymer, an ethylene-vinylacetate copolymer saponification thing, and low-molecular-weight polyolefine polyol, etc. are mentioned.

[0026]A constituent of denaturation polyolefine which carried out the graft of the unsaturated carboxylic acid anhydride which is indicated to JP,6-57062,A, and a polyol compound which has at least two hydroxyl groups in intramolecular, The above-mentioned constituent which furthermore contains a reaction accelerator like organic-carboxylic-acid metal salt if needed is mentioned. For example, denaturation polyolefine which carried out the graft of the unsaturated carboxylic acid anhydride, Specifically A homopolymer of olefins, such as ethylene and propylene, Use these olefine copolymers or these olefins as the main ingredients (meta), and Or acrylic acid, (Meta) A copolymer with acrylic ester, vinyl acetate, etc., an ethylene-propylene random copolymer, It is the denaturation polyolefine to which an ethylene-(meta) acrylic acid copolymer, an ethylene-(meta) acrylic ester copolymer, and an ethylene-vinylacetate copolymer were made to carry out the graft polymerization of the acid anhydrides, such as a maleic acid anhydride, an itaconic anhydride, and a succinic anhydride. A polyol compound, for example Ethylene glycol, a diethylene glycol, Alcohol compounds, such as 1,4-butanediol, 1,6-hexanediol, and trimethylolpropane, Sugars, such as glucose, such as polyolefine oligomer containing an ethylene-vinylacetate copolymer saponification thing and two or more hydroxyl groups, sorbitol, and galactose, etc. are illustrated.

[0027]In this invention, although ethylene system ionomer resin and/or elevated-temperature bridge construction

dissociative polymer are preferably used as heat-reversible crosslinked polymer, Especially use of ethylene system ionomer resin with easy obtaining foam with thick high expansion ratio and thickness from fields, such as a temperature control at the time of extrusion foaming, is preferred. The base material resin which carried out specific amount content of the ethylene system ionomer resin can maintain die pressure at moderate height at the time of extrusion foaming. Therefore, even if it is a case where a gap of a die is extended more in the same discharge quantity, compared with base material resin which does not contain ethylene system ionomer resin, foaming in a die can be prevented easily. As a result, in manufacture of open-cell foam, foam of high expansion ratio with little variation in a cell diameter with thick thickness can be obtained easily.

[0028]Base material resin of open-cell foam of this invention consists of a polyethylene-system-resin constituent which contains heat-reversible crosslinked polymer less than 50% of the weight 5% of the weight or more. In this invention, content of heat-reversible crosslinked polymer in a polyethylene-system-resin constituent is less than 50 % of the weight from a viewpoint that open-cell foam which is stabilized and satisfies the desired end can be preferably manufactured by extrusion foaming of 10 % of the weight or more, and 15 more % of the weight - 45 % of the weight. When the inside of base material resin and heat-reversible crosslinked polymer are less than 5 % of the weight in this invention, there is a possibility that compression set may become large and cannot use it in a use by which repeated use is carried out. On the other hand, when between molecules consists of that over which the bridge was constructed by metal ion associative strength like an ethylene system ionomer by a case where this crosslinked polymer is 50 % of the weight or more, In an extrusion-foaming process, generation of heat [in / highly / for a pressure in an extrusion machine / a die] becomes large, and since it becomes difficult to keep a pressure in a die high, an open cell extrusion-foaming object which has foam of high expansion ratio, sufficient thickness, and width cannot be acquired. Load at the time of extruder screw rotation is large, physical foaming agent transfer pressure must also be made high, and the operativity of extrusion foaming also worsens. When consisting of elevated-temperature bridge construction dissociative polymer by a case where this crosslinked polymer is 50 % of the weight or more, there is a possibility that recycling efficiency may become insufficient.

[0029]Therefore, a thing to acquire also for what is open-cell foam and has high expansion ratio, and sufficient width and thickness, Also from a viewpoint that a point of recycling efficiency and sufficient stress relaxation nature [further as opposed to load] are revealed, and compression set considers it as a small thing, a constituent of base material resin of this invention, It exceeds at least 50 % of the weight, and other resinous principles except heat-reversible crosslinked polymer, such as ethylene system ionomer resin, exceed 50 % of the weight preferably, and contain still more preferably 90 or less % of the weight 95 or less % of the weight 55 % of the weight - 85% of the weight.

[0030]Other resinous principles except the above-mentioned thermoplastic crosslinked polymer which constitutes some base material resin of open-cell foam of this invention, Let polyethylene system resin be the main ingredients (in addition, considering it as the main ingredients 50% of the weight or more), As polyethylene system resin which means containing 80 % of the weight or more preferably, With a copolymer of an ethylene homopolymer, ethylene, alpha olefin of the carbon numbers 3-12, etc., etc., an ethylene ingredient contains 60% of the weight or more, and specifically, Low density polyethylene, ultra low density polyethylene, straight-chain-shape low density polyethylene, High density polyethylene, an ethylene maleic anhydride copolymer, an ethylene-vinylacetate copolymer, An ethylene-methyl methacrylate copolymer, an ethylene-ethyl methacrylate copolymer, An ethylene-acrylic acid copolymer, an ethylene-butene copolymer, a styrene ethylenic copolymer, an ethylene-vinylalcohol copolymer, an ethylene-glycidyl methacrylate copolymer, etc. are mentioned. Although the above-mentioned polyethylene system resin is used as one sort or two sorts or more of mixtures, it is preferred to use two or more sorts of especially mixtures. Also in these, when thinking as important points, such as pliability and a moldability, use of low density polyethylene is preferred, From a point that an extrusion temperature range from which foam of an open cell at the time of extrusion foaming is obtained spreads, and a thing of high expansion ratio is obtained easily. For example, it is desirable to use it combining high density polyethylene and at least one sort of copolymers, such as an ethylene-

methyl methacrylate copolymer, an ethylene-ethyl methacrylate copolymer, an ethylene-acrylic acid copolymer, and an ethylene maleic anhydride copolymer.

[0031] In order to obtain open-cell foam made into the purpose of this invention, it is important to use a polyethylene-system-resin constituent which consists of a mixture of what uses as the main ingredients an ingredient which consists of heat-reversible crosslinked polymer, and polyethylene system resin as the base material resin. For example, said ionomer resin becomes weak at temperature which is an ingredient which consists of heat-reversible crosslinked polymer in base material resin that the ionic bond exceeds 150 **, and becomes strong at a low temperature. An ingredient which consists of such ethylene system ionomer resin holds viscosity higher than an ingredient of another side even in a temperature requirement from which a viscosity down with a rapid ingredient of another side is started, and even if it starts a viscosity down with a rapid ingredient of another side, it becomes difficult to contract foam. In base material resin in this invention, while uses polyethylene system resin as the main ingredients, and in an ingredient Therefore, a portion with weak melt tension, For example, a low molecular weight constituent etc. carry out foam breaking with cellular formation, and viscosity balance of maintaining shape of foam by an ingredient which consists of ethylene system ionomer resin is needed. However, if an ethylene system ionomer resin ingredient increases too much, it will become difficult for viscosity to become high too much, and for generation of heat within a die to become large, and to obtain good open-cell foam. If there are too few ethylene system ionomer resin ingredients, an effect which maintains high viscosity cannot be expected, and open-cell foam of high expansion ratio with thick thickness is not obtained. By making a heat-reversible crosslinked polymer ingredient in base material resin into less than 50 % of the weight 5% of the weight or more, exceeding 50 % of the weight and adjusting suitably an ingredient of another side which uses polyethylene system resin as the main ingredients with 95 or less % of the weight of the mixing ratio, A kind of structure of cross linkage will be eventually introduced into foam obtained, and open-cell foam which has good stress relaxation nature made into the purpose of this invention and stability can be obtained.

[0032] A rate of an open cell of open-cell foam of this invention is not less than 50% of thing. When a rate of an open cell is less than 50%, the manifestation effect of a characteristic function which open-cell foam called stability, cushioning properties, pliability, sound absorption nature, absorptivity, and breathability to cyclic compression shows decreases, and it becomes difficult to call it the so-called foam of an open cell. A rate of an open cell of open-cell foam in this invention means some not values of foam but average value in the whole foam. Therefore, even if there is a portion which is less than a rate of an open cell which this invention specifies in a part of open-cell foam, what is necessary is just more than a rate of an open cell which average value of the whole foam specifies by this invention.

[0033] From a viewpoint that especially stability, cushioning properties, pliability, sound absorption nature, absorptivity, and breathability to a repeated load which is character peculiar to open-cell foam are excellent. A feel touched by hand as it is preferred that rates of an open cell are not less than 70% and also not less than 80% and a rate of an open cell is not less than 70% becomes very soft.

[0034] Measurement of a rate of an open cell in this specification is performed as follows according to ASTM D-2856-70 (Procedure C). That is, it asks for the true volume V_x (cm^3) of a test portion using an exhaust air pycnometer, and asks for the apparent volume V_a (cm^3) from an outside dimension of a test portion, and a rate of an open cell (%) is calculated by a formula (6). It is the sum of volume of resin in a test portion, and volume of a closed cell portion in the true volume V_x .

[0035]

[Equation 5]

$$\text{Rate of open cell (\%)} = \{(V_a - V_x) / (V_a - W / \rho)\} \times 100 \quad (6)$$

In a formula (6), it is the density (g/cm^3) of the base material resin in which W constitutes the weight (g) of a test portion and ρ constitutes foam.

[0036] A test portion is adjusted according to the shape of foam as follows. When foam shape is a sheet shaped, let

what started 40 mm long and two or more 25-mm-wide sheet-shaped samples, piled up the started sample, and was about 25 mm in thickness be a test portion.

[0037]When foam shape is tabular, 25 mm long, 25 mm wide, and a 40-mm-thick rectangular parallelepiped sample are started, and let the started sample be a test portion. When a 40-mm-thick rectangular parallelepiped sample cannot be started, it piles up, adjusts to predetermined thickness and is considered as a test portion. Since a barracks case has a rate of an open cell in the partial portion of foam in the case of tabular foam, From each portion of foam, uniformly, a test portion is started (at least ten or more pieces), and let it be a rate of an open cell of foam with the arithmetic average of the rate of an open cell of each started test portion so that the method of variation of the rate of an open cell of the whole foam can grasp.

[0038]Percentage of stress relaxation after the 1-minute progress [in / in open-cell foam of this invention / a compression test] after 50% compression immobilization is not less than 30%, and 25% compression stress is 1 - 50kPa, and 50% compression set is 7% or less of thing. Percentage of stress relaxation after the 1-minute progress after 50% compression immobilization is not less than 40% still more preferably not less than 35% preferably. When percentage of stress relaxation is less than 30%, there is little stress relaxation to load, load is applied locally, and bottoming is started that character to respond to load of a heavy lift uniformly in a field is hard to be obtained. Therefore, cushioning properties to a heavy lift fall, and it is hard to fix stability of a heavy lift laid in the state where it was stabilized bad.

[0039]that is, percentage of stress relaxation boils the above-mentioned stress relaxation nature as follows, and reveals not less than 30% of thing. This percentage of stress relaxation not less than 30% of open-cell foam, If the compressive load P (kgf/cm^2) is applied so that thickness of this foam may be 50%, the internal stress P (kgf/cm^2) will occur as power which tries to push back load to this foam (percentage of stress relaxation in this time is 0%). However, if a compression ratio is kept maintained to 50%, this internal stress will decrease with the passage of time, and after 1-minute progress, compressive load which maintains thickness of this foam to 50% has become below $0.7P$ (kgf/cm^2) (percentage of stress relaxation in this time is not less than 30%). Therefore, this foam can add load and it means that compression stress had declined not less than 30% gradually within for 1 minute. Internal stress of this foam decreases until it reaches a fixed value.

[0040]When a heavy lift of an infinite form of fixed weight is laid in foam, relaxation of foam internal stress takes place early and a touch area with a heavy lift increases with the passage of time even if a portion which receives a concentrated load occurs in foam, such character, Since a concentrated load beyond it is avoidable, a pressure of a heavy lift can be distributed, it can support and concentration of reaction force over a heavy lift can also be avoided, it is connected with support stability and the surface-protection nature of a weight installation thing. When foam of such character is used for cushioning materials, such as a chair, and a human body is especially supported, he does not get tired even if it uses it for a long time, since it can fit so that a human body which consists of curved surface parts may be wrapped in, and it can support by uniform power. This character is character suitable also as a mat for bed sore prevention. Not less than 30% of thing reveals big reaction force to modification of compression of a quick speed, etc., and percentage of stress relaxation of deformation is small, and in order to change gradually to a thing of a late speed and to absorb energy, it is suitable also for shock absorbing material, such as a fender, further again. In an open cell extrusion-foaming object of this invention, a maximum of percentage of stress relaxation is 70% preferably 80% in general. 30 to 80% and further 40 to 80% of thing has preferred percentage of stress relaxation after the 5-minute progress [in / in open-cell foam of this invention / a compression test] after 50% compression immobilization in respect of cushioning properties.

[0041]In this invention, measurement of percentage of stress relaxation was performed based on a measuring method of compression test hardness of JIS K6767 (1976), a size of a specimen was 100 mm long, the side of 100 mm, and 40 mm in thickness, a compression amount was carried out 50% of thickness of a piece of a measurement test, compression velocity was considered as a part for 100-mm/, and it measured. Power (kgf/cm^2) in which a specimen at the time of compressing and stopping until it placed a specimen between parallel plates of a testing

machine and thickness of a specimen specifically reached 50% of the original thickness speed for 100-mm/pushes back a plate is set to (A), When power (kgf/cm²) which pushes back a plate after stop 1-minute progress was set to (B), a value computed with a following formula (7) was made into percentage of stress relaxation. Percentage of stress relaxation after the 5-minute progress after 50% compression immobilization makes a value of (B) a value after stop 5-minute progress, and is computed by a following formula (7). [0042]

[Equation 6]

percentage of stress relaxation $-(\%)- = - \{ \text{one} - [-(B) - /-(A) -] - \} \times 100$ (7)

[0043]The specimen was adjusted with the shape of open-cell foam as follows. That is, when the shape of foam was a sheet shaped, what started 100 mm long and two or more 100-mm-wide samples, piled up the started sample, and was 40 mm in thickness was used as the specimen. sheet-shaped foam should pile up -- number of sheets considered it as the minimum number of sheets, and we decided to adjust the thickness of a specimen to 40 mm by slicing one in the sheet piled if needed.

[0044]When shape of foam is tabular, 100 mm long, 100 mm wide, and a 40-mm-thick rectangular parallelepiped are started, and it is considered as a test sample. When a rectangular parallelepiped of the above-mentioned size was not able to be started, a sample of a predetermined size was piled up like a case of sheet-shaped foam, and it adjusted to a predetermined size, and was considered as a test sample. Since a barracks case has percentage of stress relaxation in a partial portion of foam in the case of tabular foam, From each portion of foam, uniformly, a test sample was started and was made into percentage of stress relaxation of foam with an arithmetic average of percentage of stress relaxation of each started test portion so that a method of variation of percentage of stress relaxation of the whole foam could grasp.

[0045]It is thought that stress relaxation of foam is revealed mainly with the characteristic of cellular structure and base material resin. For example, when it is an open cell structure in which air bubbles are almost only skeletons like flexible polyurethane foam, and a cellular film hardly exists, In order to escape from air in form when form is compressed promptly easily, its ventilation resistance of air to compression is weak, and influence only of the characteristic of base material resin becomes large. Therefore, compression immobilization is carried out, a difference with compression stress after fixed time lapse decreases, and it becomes compression stress of the moment of being compressed, with what has small percentage of stress relaxation.

[0046]On the other hand, a cellular film exists, and in foam of cellular structure in which a part of the cellular film carried out foam breaking and which it has free-passage-ized, when foam is compressed, it is hard to escape from air in form, and ventilation resistance of air to compression becomes large, and it works as an operation which an omission of the air eases to stress. By choosing resin which has the resin characteristic which balance of rigidity, pliability, etc. was furthermore able to take in addition, compression immobilization is carried out with compression stress of the moment of being compressed, and a difference with compression stress after fixed time lapse is considered that it becomes large and percentage of stress relaxation becomes high.

[0047]Open-cell foam of this invention is preferably [5% or less and also 4% or less of] desirable, although 50% compression set is also 7% or less and a small thing. When compression set exceeds 7%, the recoverability of foam is inferior, and compression stress declines for a use which carries out especially repeated use.

[0048]In this invention, compression set was measured based on a measuring method of compression set of JIS K6767 (1976), made compression fixed quantity 50% of thickness of a specimen, and asked for a specimen from the following formulas (8) as a thing (50 mm in length, 50 mm in width, and 40 mm in thickness).

[0049]

[Equation 7]

Compression set (%) = $\{(t_0 - t_1) / t_0\} \times 100$ (8)

t_0 : -- thickness (mm) after an examination of the original thickness (mm) t_1 :specimen of a specimen

[0050]A specimen was adjusted with shape of open-cell foam as follows. When foam was a sheet shaped, two or

more samples of 50 mm long and 50 wide mm, were started, a started sample was piled up, and it adjusted to 40 mm in thickness, and was considered as a test sample. sheet-shaped foam should pile up — number of sheets considered it as the minimum number of sheets, and we decided to adjust thickness of a specimen to 40 mm by slicing one in a sheet piled if needed. When foam shape was tabular foam, 50 mm long, 50 mm wide, and two or more 40-mm-thick rectangular parallelepiped samples were started, and it was considered as a test sample. When a 40-mm-thick rectangular parallelepiped started and there was ** as for nothing, a sample started like a case of sheet-shaped foam was piled up, and it adjusted to predetermined thickness, and was considered as a test sample.

[0051]As for an average cell diameter, when open-cell foam of this invention is sheet-shaped foam, it is preferred that it is 0.3–3.0 mm. It is 0.4–2.0 mm still more preferably. Sheet-shaped foam below 0.3 mm has very late recoverability, and a cellular film becomes thin, power of holding cellular shape is small and, in a thing of crushed cellular shape, an average cell diameter becomes is easy to be obtained. On the other hand, if an average cell diameter exceeds 3.0 mm, in appearance, a cellular film will get become thick too much and bad to a bad thing of pliability.

[0052]As for tabular foam of open-cell foam of this invention, it is preferred that an average cell diameter is 0.3–10.0 mm. It is 0.4–5.0 mm still more preferably. Tabular foam below 0.3 mm has very late recoverability, and a cellular film becomes thin, power of holding cellular shape is small and, in a thing of crushed cellular shape, an average cell diameter becomes is easy to be obtained. On the other hand, if an average cell diameter exceeds 10.0 mm, in appearance, a cellular film will get become thick too much and bad to a bad thing of compression recovery nature.

[0053]Cellular shape of tabular open-cell foam of this invention by observing under a microscope a vertical section to each direction of the direction of extrusion (MD) of foam, and the cross direction (TD) of foam which intersects perpendicularly with MD, The average cell diameter Z of the average cell diameters Y and TD of the average cell diameters X and MD of a thickness direction of a vertical section to the above-mentioned TD is measured, respectively, and a ratio of X to each of Y and Z, X/Y , and X/Z are calculated.

[0054]In this invention, 0.3–1.5 are desirable still more preferred, and cellular shape X/Y and X/Z are 0.3 to 1.3, especially 0.5–1.0, respectively. When X/Y -shaped [cellular] and X/Z are less than 0.3, since cellular shape is flat, in pliability, it is satisfactory, but deformation at the time of compression to a thickness direction becomes large, and it becomes easy to carry out bottoming. on the other hand, as for a thing exceeding 1.5, compression stress becomes strong too much — pliability — ***** — there is fear. Therefore, by satisfying cellular shape of a mentioned range, the amount of compression sets for MD, TD, and thickness direction all directions becomes almost comparable, and compression recoverability will become good especially.

[0055]In this invention, measurement of the average cell diameter Z of the cross direction which intersects perpendicularly with the average cell diameter X of a thickness direction, the average cell diameter Y of the direction of extrusion, and the direction of extrusion is performed based on a vertical section to the cross direction (TD) which intersects perpendicularly with a vertical section and MD to the direction of extrusion (MD) of foam. Specifically, it carries out as follows. About Y, length before expansion lengthens a line segment equivalent to 5 mm in a vertical section enlarged drawing to TD first produced by carrying out photomacrography under a microscope etc. to three places, MD near the surface of foam, MD of a thickness direction center section, and MD in near a rear face. Next, severaln of air bubbles which intersect each pulled line segment (n) That to which some air bubbles cross on this line segment is also included. Ask and by formula: $[5/(n-1)]$ an average cell diameter per air bubbles on each line segment, It is referred to as Y (mm) with an arithmetical average of an average cell diameter per [which was called for from each of a total of three line segments lengthened near the surface, a thickness direction center section, and near the rear face] air bubbles.

[0056]In a vertical section enlarged drawing to MD first produced by carrying out photomacrography under a microscope etc. about Z, Length before expansion lengthens a line segment equivalent to 5 mm to three places, TD near the surface of an extrusion-foaming object, TD of a thickness direction center section, and TD in near a rear face, and a value calculated by operation of asking for Y, and the same operation is set to Z (mm).

[0057]About X, a straight line covering total thickness of foam is drawn to a thickness direction of a test sample in a vertical section enlarged drawing to TD. Several n_2 of air bubbles which intersect this straight line is calculated, and it is referred to as X (mm) in quest of an average cell diameter per air bubbles on a straight line by formula: ([the total thickness / n_2] of foam). Let an average cell diameter of foam be a value calculated by $[(X+Y+Z) / 3]$.

[0058]Compression stress at the time of the 25% compression to a thickness direction of open-cell foam of this invention has 1 – 50kPa, and is 1 – 25kPa still more preferably one to 35 kPa preferably. Compressive compression stress changes easily to compression by less than 1 kPa 25%, and it becomes easy to start bottoming. In compression stress exceeding 50kPa on the other hand, intensity is too strong and inferior to pliability depending on a use.

[0059]Open-cell foam of this invention has the density 15 – preferred 100 kg/m³, and they can use it as sheet-shaped foam, tabular foam, long shape foam, etc. Especially when open-cell foam of this invention is sheet-shaped foam, it is preferred that 15 – 60 kg/m³ and thickness is [width of density] sheet-shaped foam of 90 cm or more 45 cm at least 0.5–10 mm. A maximum of width is about 190 cm.

[0060]It has the outstanding pliability which is not in the conventional polyolefin-system-resin foaming sheet, and it is good, and sheet-shaped foam of this composition has a pliant feel, and it is suitable for it in a charge of package material. Processing of bag manufacture processing, thermoforming, etc. is also possible, and can be used also as containers, such as a bag and a fruit tray. Partition material produced by piercing and processing a lamination layer sheet which carried out laminate integration of the raw material which has the firmness of other polypropylene resin foaming sheets, a polystyrene-system-resin foaming sheet, etc., It can be used for various uses, such as containers, such as a fruit packing material which has the high buffer nature etc. which are produced by carrying out thermoforming of this lamination layer sheet, and a precision instrument article.

[0061]When open-cell foam of this invention is tabular foam, It is preferred that 15 – 100 kg/m³, further 20 – 60 kg/m³, and thickness are [10–200 mm, further 25–80 mm and width of a point of sufficient compression stress and good compression recovery nature to density] at least 8 cm and 25 more cm or more. A maximum of width is about 150 cm. As compared with elasticity urethane continuous foam which is suitable for tabular foam of this composition to an impact-absorbing pad, a sound-absorbing material, a cushioning material, etc., and is especially used as a mainstream cushioning material. A loose compression set is shown and this characteristic is the outstanding character which should be mentioned especially in uses, such as the above-mentioned cushioning material. This tabular foam can process shape of a request according to a use by punching processing and cutting, and can be used as a container etc.

[0062]In this invention, measurement of thickness of open-cell foam and density is performed as follows. Namely, thickness of open-cell foam measures ten thickness of this foam at equal intervals from a crosswise end to an end of another side, and makes it an arithmetic mean of these ten points. Density of open-cell foam carries out unit conversion of the value which measured weight (g) of a specimen of 5 cm by 5 cm x foam thickness, then asked for volume (cm³) of a piece of an outside dimension blank test of this specimen, and was calculated by $\frac{\text{weight (g)}}{\text{volume (cm}^3\text{)}}$ of a specimen by the volume to kg/m³.

[0063]Cellular modifiers, such as talc which adds open-cell foam of this invention the above-mentioned base material resin and if needed, It can obtain by supplying a shrinkproofing agent etc. to an extrusion machine, adjusting extrusion resin temperature, extruding-die internal pressure, discharge quantity, etc., and making it extrude and foam to a low-pressure area from a die attached at the tip of an extrusion machine, after kneading, and also supplying a foaming agent and considering it as a fizz melting resin mixture, heat melting and.

[0064]In base material resin of this invention, in addition, a shrinkproofing agent, a cellular modifier, a weathering agent, Various additive agents, such as an ultraviolet ray absorbent, an ultraviolet reflection agent, an infrared absorption agent, an infrared reflective agent, fire retardant, a flow improver, colorant, a thermostabilizer, an antioxidant, a nucleus agent, an inorganic bulking agent, and rubber, can be blended suitably if needed.

[0065]Since carrying out 0.1–15 weight-section addition of the shrinkproofing agent to base-material-resin 100

weight section also in the above-mentioned additive agent in this invention especially can obtain foam with thick good foam especially high expansion ratio, and thickness, it is preferred.

[0066]As a shrinkproofing agent, ester of with a carbon numbers of ten or more (preferably 15-25) fatty acid and polyhydric alcohol which has 3-7 hydroxyl groups, with a carbon numbers of ten or more (preferably 15-25) fatty acid amine, with a carbon numbers of ten or more (preferably 15-25) fatty acid amide, etc. are mentioned.

[0067]As with a carbon numbers of ten or more of the above-mentioned shrinkproofing agent fatty acid, Stearic acid, oleic acid, lauric acid, behenic acid, lignoceric acid, As polyhydric alcohol which cerinic acid, Cheb Tacon acid, montanic acid, melissic acid, RAKUSERU acid, etc. are mentioned, and has 3-7 hydroxyl groups, Glycerin, diglycerol, triglycerol, erythritol, arabite, xylitol, mannite, sorbitol, sorbitan, etc. are mentioned. A shrinkproofing agent may mix and use two or more sorts of shrinkproofing agents.

[0068]As an example of a shrinkproofing agent, monostearin acid glyceride, monobehenic acid glyceride, Distearic acid glyceride, tristearin acid glyceride, polyoxyethylene Millis Chill Amin, Polyoxyethylene palmitin amine, polyoxyethylene stearylamine, a lauryl acid amide, myristic acid amide, pulmitic acid amide, octadecanamide, etc. are mentioned.

[0069]As the above-mentioned cellular modifier, minerals system impalpable powder-like things, such as talc, silica, and clay, Sodium bitartrate, succinic acid hydrogen potassium, sodium acid citrate, It is preferred for carbonate or bicarbonate, such as alkali metal salt of polyvalent carboxylic acid, such as potassium citrate, sodium bicarbonate, sodium carbonate, and a sodium oxalate, etc. to be mentioned, and to carry out 0.01-10 weight-section addition to base-material-resin 100 weight section.

[0070]As a foaming agent used in manufacture of open-cell foam of this invention, although both a physical foaming agent and a decomposable blowing agent can be used, it is preferred to use a physical foaming agent for obtaining open-cell foam with high expansion ratio. As a physical foaming agent, for example, propane, normal butane, isobutane, Normal pentane, isopentane, normal hexane, an isohexane, A thing of inorganic systems, such as hydrocarbon fluoridation, such as chlorinated hydrocarbons, such as aliphatic hydrocarbon, such as cyclohexane, a methyl chloride, and an ethyl chloride, 1,1,1,2-tetrafluoroethane, and 1,1-difloroethane, carbon dioxide, nitrogen, and water, etc. are mentioned. AZOJI carvone amide etc. are mentioned as a decomposable blowing agent. Two or more sorts can use the above-mentioned foaming agent, mixing, and it can serve also as adjustment of air bubbles, and can also use a decomposable blowing agent together to a physical foaming agent.

[0071]Open-cell foam of various shape, such as sheet-shaped foam and tabular foam, can be manufactured by choosing a die attached at the tip of an extrusion machine according to shape of target foam. For example, if an annular die is attached, sheet shaped foam can be obtained, . Could obtain tabular foam, when attaching a flat die, and when attaching a porous die, the long shape foam side of corded or cylindrical a large number was welded. Foam which has a large vertical section which intersects perpendicularly to the direction of extrusion can be obtained, and if a variant die is attached, foam of various different sectional shape can be manufactured. An accumulator may be installed between an extrusion machine and a die or in a die if needed. Since discharge velocity and discharge quantity can be increased by leaps and bounds by installing an accumulator, even if it is a small extrusion machine, high expansion ratio, open-cell foam of high thickness, especially tabular foam can be obtained.

[0072]An extrusion-foaming object whose rate of an open cell in this invention is not less than 50% can be formed by adjusting extrusion resin temperature in an appropriate range, and extruding from an extrusion machine to a low-pressure area, after supplying the above-mentioned base material resin, an additive agent, a foaming agent, etc. to an extrusion machine, carrying out heat melting kneading and considering it as a fizz melting resin mixture. Namely, a fizz melting resin mixture in which extrusion resin temperature was adjusted in an appropriate range, It has the viscoelasticity which resists foaming power of a foaming agent, and foams uniformly, and an ingredient to which viscoelasticity is falling more cannot follow elongation of an ingredient of another side in a heat-reversible crosslinked polymer ingredient and other ingredients in a stage where a cellular film is formed, but it is thought that it is destroyed and some cellular films open-cell-ize. For example, when thermoplastic crosslinked polymer is an

ethylene system ionomer, A direction of an ingredient to which a direction of an ingredient which uses other polyethylene system resin as the main ingredients uses polyethylene system resin as the main ingredients since viscoelasticity is falling more in a cellular film formation stage at the time of extrusion foaming serves as a starting point, some cellular films are destroyed, and foam is open-cell-ized.

[0073]For example, concrete extrusion resin temperature is based on the melting point of polyethylene system resin which constitutes the main ingredients of an ingredient of another side of the above-mentioned base material resin, when heat-reversible crosslinked polymer is an ingredient of an ethylene system ionomer, It is preferred to adjust extrusion resin temperature of fizz melting resin within the limits of $-(\text{melting point}-5^{\circ}\text{C of polyethylene system resin})$ $(\text{melting point of }+20^{\circ}\text{C of polyethylene system resin})$, It is more preferred to adjust furthermore $(\text{melting point}-5^{\circ}\text{C of polyethylene system resin})$ within the limits of $-(\text{melting point of }+15^{\circ}\text{C of polyethylene system resin})$. When extrusion resin temperature is less than the above $(\text{melting point}-5^{\circ}\text{C of polyethylene system resin})$, it is hard to generate open-cell foam, and foam of a closed cell becomes is easy to be obtained. On the other hand, when extrusion temperature is the temperature exceeding the above $(\text{melting point of }+20^{\circ}\text{C of polyethylene system resin})$, it is easy to contract foam obtained and there is a possibility of producing problems, such as becoming easy to generate a void.

[0074]Let the melting point of the above-mentioned polyethylene system resin be the top temperature of a peak searched for from a specimen which performed fixed heat treatment with a thermal flux DSC curve based on JIS K7121 (1987). When two or more peaks appear, let top temperature of the biggest main peak of a peak area be the melting point.

[0075]Measurement of an average pore size formed in the above-mentioned cellular film, the number of average holes, and average air-bubbles film thickness, Based on an electron microscope photograph of air bubbles of a vertical section to foam MD, an average pore size considers it as average value of an overall diameter of all the holes on this photograph, Make the number of average holes into a value which $\frac{1}{\sqrt{n}}$ (ed) and asked for the number of all the holes on this photograph by the number of all the air bubbles, and let average air-bubbles film thickness be the average value of maximum thickness of all the cellular films which separates each air bubbles on this photograph. An electron microscope photograph of air bubbles of a vertical section to MD of foam of a typical thing which shows that a communicating hole exists to a cellular film of open-cell foam of this invention is shown in drawing 1 and drawing 2. In a drawing, a shown by an arrow shows a communicating hole where b was formed in a cellular film in a cellular film, respectively.

[0076]In this invention, measurement of compression stress of open-cell foam, Compression was canceled and measurement was ended, after considering a loading rate as a part for 10-mm/and compressing a specimen of 50 mm long neglected under atmosphere of temperature of 25°C , and 65% of relative humidity for 24 hours, 50 mm wide, and thickness (thickness of a specimen) to 80% of thickness of a specimen based on the JISZ0234(1976)A method. And load in case a deformation amount is 25% or 50% was read, unit conversion of the value which $\frac{1}{\sqrt{n}}$ (ed) by area 2 of 2500 mm of a specimen which has this load compressed was carried out to kPa, and it was considered as compression stress 25% or 50%.

[0077]Especially as for percentage of stress relaxation which is the important characteristic, in open-cell foam of this invention, the characteristic of said base material resin can be adjusted with an aperture formed in a free-passage-ized cellular film from the first, or the number of holes. In open-cell foam of this invention, adjusting is preferred so that a communicating hole whose average pore size is 100–1500 micrometers may average it per air bubbles and 0.8 piece – six pieces may usually exist 0.6 (the number of average holes) or more pieces, and specifically, it is preferred that average air-bubbles film thickness is 10–60 micrometers further. And since polyethylene system resin which contains heat-reversible crosslinked polymer like ethylene system ionomer resin described above as base material resin less than 50% of the weight is used as base material resin, When open-cell foam obtained has moderate rigidity and pliability and load is applied, it escapes from air in air bubbles gradually, it shows the stress relaxation nature of a high rate, and its compression set is also very small.

[0078]Although a rate of an open cell explained how to obtain foam which is not less than 50%, by adjusting extrusion resin temperature above, In this invention, after a rate of an open cell manufactures not less than 50% of foam, a rate of an open cell can also raise further a rate of an open cell of not less than 50% of foam by secondary elaboration, such as the method of destroying a cellular film by pinholing processing of stabbing this foam with a needle, heating expansion or compression, etc.

[0079]

[Example]The example of this invention is given and described below.

[0080]an example 1 ethylene methacrylic acid **AKURIRU acid ester copolymer (made in Mitsui E. I. du Pont de Nemours Pori Kem Cal.) A trade name "high milan AM7316", MFR = 1.3g/10-minute 38.1 weight sections, an ethylene-methacrylic acid copolymer (the Sumitomo Chemical Co., Ltd. make and a trade name "Acryft WK402".) MFR=25g/10-minute 28.6 weight sections, and low density polyethylene (the Sumitomo Chemical Co., Ltd. make.) trade name "SUMIKASEN F101-1" MFR=0.3g/10-minute 28.6 weight sections and, and high density polyethylene (the product made from Idemitsu Petrochemical industry.) A trade name "IDEMITSU HD210JZ", MFR = to mixed resin 100 weight section with which 4.7 weight sections were mixed for 5g/10 minutes. The amount part of cellular modifier masterbatch duplexs which contains sodium-acid-citrate 5 weight section and talc 10 weight section to low-density-polyethylene 100 weight section, After monostearin acid glyceride blends shrinkproofing agent masterbatch 10 weight section blended 12 weight sections, heats and kneads [supply and] to an extrusion machine and considers it as melting resin to low-density-polyethylene 100 weight section, Furthermore, press fit kneading of the isobutane was carried out into melting resin in an extrusion machine at a rate of 6.8 weight sections to the mixed resin 100 above-mentioned weight section as a physical foaming agent, and it was considered as fizz melt. Subsequently, the melt by which melt kneading was carried out within the extrusion machine was extruded from 3 mm of gaps, and an 80-mm-wide flat die with the resin temperature shown in Table 1, and tabular appearance obtained good open-cell foam. A measurement result is shown in Table 1 about the thickness of the obtained foam, width, density, the rate of an open cell, an average cell diameter, percentage of stress relaxation, 50% compression set, 50% compression stress, 25% compression stress, an average pore size, etc.

[0081]MFR in example 2 Example 1 = instead of 25g/the ethylene-methacrylic acid copolymer for 10 minutes "Acryft WK402", except having used MFR=7g/the ethylene methacrylic acid copolymer for 10 minutes ("Acryft WK307" by Sumitomo Chemical Co., Ltd.), It carried out like Example 1 and tabular appearance obtained good open-cell foam. The various physical properties of the obtained foam were shown in Table 1. the hole formed in a cellular film by adjusting the mobility of the mixed ingredient of base material resin from Example 1 and Example 2 -- a number and an aperture can be changed and it turns out that the percentage of stress relaxation etc. of the foam obtained change.

[0082]Tabular appearance obtained good open-cell foam like Example 2 except having carried out extrusion foaming of the example 3 fizz melt at 122 **. The various physical properties of the obtained foam are shown in Table 1. By changing the rate of an open cell of the foam produced from Example 2 and Example 3 by adjusting the resin temperature at the time of extrusion foaming shows that percentage of stress relaxation changes.

[0083]The loadings of the cellular modifier masterbatch in example 4 Example 1 were made into five weight sections, and tabular appearance obtained good open-cell foam like Example 1 except having carried out extrusion foaming of the fizz melt at 119 **. The various physical properties of the obtained foam were shown in Table 1. It turns out that the percentage of stress relaxation of the foam obtained from Example 1 and Example 4 by the channel length of the circulating air of the inside and outside of foam becoming long by making the amount of cellular modifiers increase and making the average cell diameter of foam small becomes large.

[0084]Instead of example 5 high density polyethylene (trade name "IDEMITSU HD210JZ"), Straight-chain-shape low-density-polyethylene (Mitsui Petrochemical Industries, Ltd. make, trade name "ultra ZEKKUSU 3550R", MFR = 4.5g/10 minutes) 4.7 weight section was used, except having carried out extrusion foaming of the fizz melt at 118 **, it carried out like Example 1 and tabular appearance obtained good open-cell foam.

[0085]Only 20% of thickness of thickness performed press working of sheet metal to the tabular foam obtained in example 6 Example 5 with a roll, and tabular appearance obtained good open-cell foam. Examples 5 and 6 show that the rate of an open cell, an aperture, the number of holes, etc. can be changed by the fabricating by a roll press etc., and percentage of stress relaxation can be changed.

[0086]In comparative example 1 Example 1, replace with mixed resin, use low-density-polyethylene (Sumitomo Chemical Co., Ltd. make, trade name "SUMIKASEN F101-1", MFR = 0.3g/10 minutes) 100 weight section, and this low density polyethylene is received, The loadings of the cellular modifier masterbatch were made into 12 weight sections, and tabular appearance obtained good open-cell foam like Example 1 except having carried out extrusion foaming of the fizz melt at 108 **. The various physical properties of the obtained foam are shown in Table 2. The foam obtained by the comparative example 1 had low percentage of stress relaxation, and its compression set was large.

[0087]Except having made the loadings of the comparative example 2 air-bubbles modifier masterbatch into the amount part of duplexs, it carried out like the comparative example 1 and tabular appearance acquired the good extrusion-foaming object. The open-cell foam which performed pinholing processing and formed the breakthrough was obtained pressing from up-and-down both sides in the pitch of 2.0 mm using the needle of the needle diameter of 0.7 mm, and 25 mm of needle length to the thickness direction of the obtained tabular foam. The various physical properties of the obtained foam are shown in Table 2. Compression set was large although the percentage of stress relaxation of the foam obtained by the comparative example 2 was high.

[0088]

[Table 1]

項目/実施例	1	2	3	4	5	6
押出樹脂温度 (°C)	120	120	122	119	118	118
発泡体						
厚み (mm)	4.7	5.3	5.6	5.0	5.4	5.2
幅 (mm)	264	267	268	248	265	265
密度(kg/m ³)	38.5	35.6	36.0	37.9	41.3	42.0
連続気泡率 (%)	99	92	68	97	92	100
X/Y	0.9	0.9	1.0	0.9	1.0	1.0
X/Z	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9
平均気泡径 (mm)	1.78	1.91	2.10	1.23	1.62	1.59
平均孔径 (mm)	0.28	0.34	0.33	0.26	0.51	0.23
平均気泡膜厚み(μm)	32.7	35.4	26.1	24.0	30.0	28.2
気泡1個当りの平均孔数 (個)	3.25	2.11	1.18	1.38	0.89	2.50
応力緩和率 (%)						
5分後	45.0	75.7	60.6	61.3	54.3	50.0
1分後	38.0	63.2	46.0	54.1	46.3	41.6
50%永久ひずみ(%)	3.8	3.5	6.2	1.6	2.6	1.5
50%圧縮応力 (kPa)	9.8	59.0	52.5	25.9	26.0	18.0
25%圧縮応力(kPa)	6.2	26.3	23.5	11.3	13.3	9.52

[0089]

[Table 2]

項目／比較例	1	2
押出樹脂温度 (°C)	108	108
発泡体		
厚み (mm)	4.8	4.9
幅 (mm)	17.2	18.0
密度(kg/m ³)	34.4	33.0
連続気泡率 (%)	11	96.5
X/Y	1.0	1.1
X/Z	0.9	1.1
平均気泡径 (mm)	0.79	1.52
平均孔径 (mm)	0.32	0.34
平均気泡膜厚み(μm)	8.7	18.7
気泡1個当りの平均孔数 (個)	0.59	1.18
応力緩和率 (%)		
5分後	16.6	45.5
1分後	12.4	38.0
50%永久ひずみ(%)	7.2	7.4
50%圧縮応力 (kPa)	157.4	38.5
25%圧縮応力 (kPa)	79.2	17.5

[0090]

[Effect of the Invention]The open-cell foam which consists of a polyethylene-system-resin constituent of this invention, The base material resin consists of a polyethylene-system-resin constituent which contains heat-reversible crosslinked polymer less than 50% of the weight 5% of the weight or more, It is foam which has a rate of an open cell of not less than 50%, and the percentage of stress relaxation after the 1-minute progress after 50% compression immobilization of open-cell foam is not less than 30%, and 25% compression stress is 1 - 50kPa. Compression set is 7% or less.

The open-cell foam of this invention is excellent in recycling efficiency, and has sufficient stress relaxation nature, and its compression set is small.

When the heavy lift of protean fixed weight is laid in foam, even if a concentrated load occurs in foam, with the passage of time, the stress relaxation inside foam happens early and a touch area with a heavy lift increases, The concentrated load beyond it can be avoided, distributed support of the pressure of a heavy lift can be carried out, and the stability of support and the surface protection of a weight installation thing can be performed.

Therefore, the open-cell foam of this invention is useful as a cushioning material, shock absorbing material, a packing material, a sound-absorbing material, a vibroisolating material, a fender, etc. For example, since it can fit so that a human body may be wrapped in and can support by uniform power when supporting a human body when it is used for cushioning materials, such as a chair, he does not get tired even if it uses it for a long time. It is a material suitable also as a mat for bedsore prevention.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1]It is an electron microscope photograph of a foam section in which the communicating hole formed in the cellular film of the open-cell foam of this invention obtained in Example 4 is shown.

[Drawing 2]It is an electron microscope photograph of a foam section in which the communicating hole formed in the cellular film of the open-cell foam of this invention obtained in Example 5 is shown.

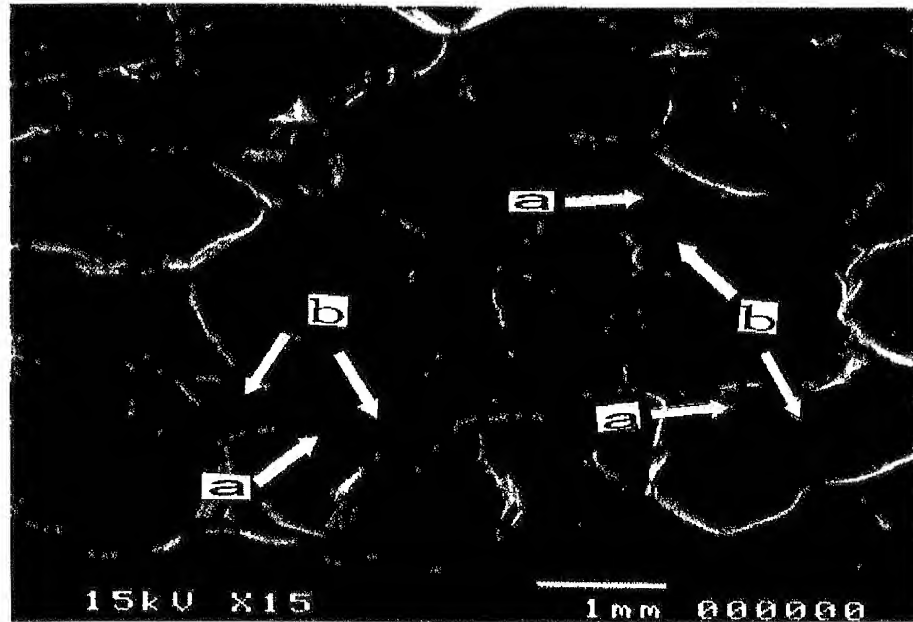
[Description of Notations]

a Cellular film

b Communicating hole

DRAWINGS

[Drawing 1]



[Drawing 2]

